STUDIEN ÜBER DIE WASSERSTOFFION-KONZENTRATION DER MILCH UND DES WEINES

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen
Doktorwürde der Hohen
Philosophischen Fakultät
Sektion II
der

LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
ZU MÜNCHEN

VORGELEGT AM 9. FEBRUAR 1928 VON

HANS STREIT

AUS HEGGE-KEMPTEN

KEMPTEN 1928

ALLGÄUER DRUCKEREI UND VERLAGSANSTALT

STUDIEN ÜBER DIE WASSERSTOFFION-KONZENTRATION DER MILCH UND DES WEINES

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen
Doktorwürde der Hohen
Philosophischen Fakultät
Sektion II
der

LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
ZU MÜNCHEN

VORGELEGT AM 9. FEBRUAR 1928 VON

HANS STREIT

AUS HEGGE-KEMPTEN

KEMPTEN 1928

ALLGÄUER DRUCKEREI UND VERLAGSANSTALT

BIBLIOTHEEK
RIJKS
UNIV.
LEIDEN

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit!

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität München und in der diesem Laboratorium angegliederten Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in der Zeit vom Anfang des Sommer-Semesters 1926 bis zum Ende des Winter-Semesters 1927/28 ausgeführt.

Die Anregung zu dieser Arbeit erhielt ich von Herrn Privat-Dozent Dr. Richard Dietzel, der die Arbeit auch leitete und mir bei ihrer Ausführung stets in liebenswürdigster Weise mit seinem Rate zur Seite stand, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Es ist mir ferner eine angenehme Pflicht, meinem hochverdienten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul, für das Interesse und Wohlwollen, welches er jederzeit meinen Studien entgegenbrachte, ergebenst zu danken.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Einführung 9

Die Bedeutung der Wasserstoffion-Konzentration in der Chemie und Physiologie. — Die Meßmethoden der Wasserstoffion-Konzentration mit besonderer Berücksichtigung der Chinhydronelektrode. — Kritik der Chinhydronelektrode. — Zweck der vorliegenden Arbeit.

II. Untersuchungen über die Eignung der Chinhydronelektrode zur Bestimmung der Wasserstoffion-Konzentration der Milch mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Praxis

1. Bisherige Untersuchungen 14
2. Einfluß der Darstellungsweise des Chinhydrons auf die Wasserstoffion-Konzentration saurer Lösungen 17
3. Untersuchungen über die Eignung des Calciumchloridserums der Milch und ihrer Dauererzeugnisse zur Ermittlung der Wasserstoffion-Konzentration der Milch 20
4. Vergleichende Messungen der Wasserstoffion-Konzentration von Dauermilcherzeugnissen mittels der Wasserstoffelektrode und der Chinhydronelektrode 25
5. Abhängigkeit des Elektrodenpotentials vom Saccharosegehalt der Milch 28
6. Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Meßzeit . 28

III. Pufferung und Pufferungskapazität der Milch und ihrer Dauererzeugnisse, ihre Bedeutung für die Beurteilung der Milch

1. Allgemeines 34
2. Experimentelles 40
3. Titrationskurven der Milch und einiger Milchpräparate sowie ihre Diskussion 43
4. Potentiometrische Titration von saurer und nachträglich mit Natriumbikarbonat neutralisierter Milch 46
5. Einfluß der Verdünnung und des Alters auf die Wasserstoffion-Konzentration von Dauermilchpräparaten 56

IV. Eignung der Chinhydronelektrode zur Bestimmung der Wasserstoffion-Konzentration im Wein

1. Bisherige Untersuchungen über die Wasserstoffion-Konzentration des Weines 57
2. Versuchsanordnung und Versuchsergebnisse 58
3. Der Einfluß von Schwefeldioxyd auf das Potential der Chinhydronelektrode 60
4. Umrechnung von p_H in $[H^+]$ bzw. $[H^+]$ in p_H 61

V. Zusammenfassung 69

I. Einführung.

Die Bedeutung der Wasserstoffion-Konzentration in der Chemie und Physiologie. — Die Meßmethoden der Wasserstoffion-Konzentration mit besonderer Berücksichtigung der Chinhydronelektrode. — Kritik der Chinhydronelektrode. — Zweck der vorliegenden Arbeit.

Für den Ablauf vieler chemischer, insbesondere physiologisch-chemischer Vorgänge sind die Aciditätsverhältnisse von besonderer Bedeutung. Die experimentelle Verfolgung dieser Prozesse im Hinblick auf die Wasserstoffion- bzw. Hydroxylion-Konzentration hat sich hierbei als sehr fruchtbar erwiesen. Bisher wurde der Einfluß des Wasserstoffions eingehend studiert bei dem Ablauf enzymatischer Prozesse und vieler anderer Probleme der Physiologie und Biochemie, bei den kolloidchemischen Vorgängen der Ausflockung und der Quellung sowie bei Vorgängen, die das Wachstum der Pflanzen betreffen. Die Untersuchungen auf letzterem Gebiet beanspruchen besonders in volkswirtschaftlicher Hinsicht Interesse. Man studierte die Beziehungen zwischen der Wasserstoffion-Konzentration der Böden einerseits und dem Pflanzenwachstum andererseits und war so in der Lage, durch geeignete Zusätze Böden mit zu stark saurer oder zu stark alkalischer Reaktion zu verbessern und einer rationellen Bebauung mit Kulturpflanzen zugänglich zu machen.

In der Lebensmittelchemie erlangte die Bestimmung der Wasserstoffion-Konzentration besonders im Brauereigewerbe[1]) für die praktische Betriebskontrolle Bedeutung und zwar deshalb, weil die verschiedenen Stadien des Brauvorganges von bestimmten optimalen Wasserstoffion-Konzentrationen weitgehend beeinflußt werden.

In der Weinchemie ist die Bestimmung der Wasserstoffion-Konzentration besonders nach der psychologisch-physiologischen Seite hin interessant. Es wurde durch umfangreiche Untersuchungen[2]) erwiesen, daß der saure Geschmack des Weines, der für seine Beurteilung von großer Bedeutung ist, in erster Linie durch das Wasserstoffion verursacht wird.

[1]) W. Windisch, W. Dietrich und P. Kolbach, Wochenschr. f. Brauerei **38,** 275, 283, 289 (1921).
W. Windisch und P. Kolbach, Wochenschr. f. Brauerei **38,** 295 (1921).
W. Windisch, W. Dietrich und P. Kolbach, Wochenschr. f. Brauerei **39,** 79, 145, 151, 157, 165, 171, 177, 183 (1922).
W. Windisch, W. Dietrich, P. Kolbach und O. Rust, Wochenschr. f. Brauerei **39,** 273, 279, 285, 291, (1922).
W. Windisch, P. Kolbach, M. Derz, J. de Groen und E. Klein, Wochenschr. f. Brauerei **41,** 237, 243, (1924).
P. Kolbach, Wochenschr. f. Brauerei **43,** 123, 135, 277, 289 (1926).
Vergl. V. Beermann, Wochenschr. f. Brauerei **42,** 217, 273 (1925).

[2]) Th. Paul, Ber. Dtsch. chem. Ges. **49,** 2124 (1916).
Th. Paul, Ztschr. f. Elektrochem. **23,** 87 (1917).
Ein ausführliches Literaturverzeichnis findet man unter R. Dietzel, Saurer Geschmack und Wasserstoffionenkonzentration, Kolloid-Ztschr. **40,** 240 (1926).

Neuerdings erkennt man die Bedeutung der Wasserstoffion-Konzentration bei der Beurteilung und Verarbeitung der Milch. Die bisherigen Untersuchungen erstreckten sich hauptsächlich auf die Veränderung der Wasserstoffion-Konzentration bei der Säuerung und beim Kochen der Milch sowie bei den verschiedensten Krankheiten des milchliefernden Tieres. Ferner studierte man die Abhängigkeit des Gerinnungspunktes der frischen und der eingedickten Milch von ihrem Wasserstoffexponenten, wobei besonders die Frage von Interesse war, ob durch den Zusatz von Citraten und Phosphaten der Gerinnungspunkt unmittelbar beeinflußt wird, oder ob dessen Verschiebung mittelbar als eine Veränderung der Wasserstoffion-Konzentration anzusehen ist. Schließlich wurde die Wasserstoffion-Konzentration in frischer und eingedickter Milch ermittelt, um den Einfluß derselben auf die Viskosität und ihre Abhängigkeit vom Alter der Milch kennen zu lernen. Da die Wasserstoffion-Konzentration der Milch ähnlich wie diejenige anderer physiologischer Flüssigkeiten mit der Art der Fütterung, mit der Jahreszeit und der Witterung hauptsächlich wegen der Aenderung des Salzgehaltes, eines Hauptfaktors für den Gehalt an Wasserstoffionen, variiert, sind die zahlreichen und unmittelbar am Ort der Milchverarbeitung auszuführenden Untersuchungen nur dann erfolgversprechend, wenn der praktische Milchchemiker über eine schnell und leicht arbeitende sowie hinreichend genaue Meßmethode verfügt, mit der er ohne Zeitverlust Serienmessungen ausführen kann.

Die Messung der Wasserstoffion-Konzentration kann in verschiedener Weise erfolgen.[1]). Die Verfahren müssen sämtlich die Bedingung erfüllen, daß das in der sauren Flüssigkeit bestehende chemische Gleichgewicht nicht oder so wenig als möglich gestört wird. Gegenwärtig arbeitet man im allgemeinen nach drei verschiedenen Methoden. Zur ersteren rechnet man die Verfahren, bei denen aus der Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit, die ein chemischer Vorgang durch den katalytischen Einfluß des Wasserstoffions erfährt, auf dessen Konzentration geschlossen wird. Hierher gehört: Hydrolyse (Inversion) des Rohrzuckers, Verseifung der Ester, Spaltung des Diazoessigesters in molekularen Stickstoff und Glykolsäureester. Diese Verfahren werden nur noch selten benutzt, da sie zeitraubend und umständlich sind. Dasselbe gilt von der F. Haberschen Glaskette.[2]). Nach F. Haber liefern zwei Lösungen, die durch eine dünne Glaswand (eine der Lösungen befindet sich in einem äußerst dünnwandigen Glaskölbchen) getrennt sind, bei der Einsenkung von Platindrähten oder auch von zwei gleichwertigen Kalomelelektroden eine Konzentrationskette, in dem das Glas die Rolle eines Elektrolyten übernimmt. Wegen der geringen Leitfähigkeit des Glases ist die Messung der E.M.K. der Kette mit einem Binant, Quadrant oder Einfadenelektrometer auszuführen. Die Handhabung der Apparatur erfordert große Erfahrung und kommt deshalb für die Praxis nicht in Betracht.

Zur zweiten Gruppe gehören die kolorimetrischen Methoden, die darauf beruhen, daß die Farbindikatoren bestimmte p_H-Intervalle besitzen, innerhalb deren sie einen Umschlag ihrer Farbe erleiden. Indem man den Farbton, den ein geeigneter Indikator in der zu messenden Lösung annimmt, mit dem Farbton vergleicht, den derselbe Indikator bei gleicher Konzentration in einer Flüssigkeit von bekannter Wasserstoffion-Konzentration zeigt, kann die Wasserstoffion-Konzentration der zu untersuchenden Lösung ermittelt werden.

[1]) H. Lottermoser, Kolloid Ztschr. **40**, Heft 3, 180.
[2]) H. Lottermoser, loc. cit.

Bei den Verfahren der dritten Gruppe wird die Arbeitsfähigkeit chemischer Systeme gemessen, die der Konzentration des Wasserstoffions proportional ist. Bei der elektrometrischen Bestimmung kommen im wesentlichen zwei Verfahren in Betracht: die Wasserstoffgaselektrode und die Chinhydronelektrode.

Das Prinzip der Wasserstoffelektrode ist folgendes: Wird ein mit Platinschwarz bedecktes Platinblech in eine wässerige saure, neutrale oder alkalische Flüssigkeit getaucht, und letztere mit Wasserstoff gesättigt, so bildet sich zwischen Elektrode und Lösung eine Potentialdifferenz aus, deren Größe gesetzmäßig von der Wasserstoffion-Konzentration abhängt[1]). Aus dem Wert der Potentialdifferenz kann die Wasserstoffion-Konzentration berechnet werden. Die Wasserstoffelektrode stellt ohne Zweifel ein bequemes und in der Hand eines geübten Analytikers ein sicheres Hilfsmittel zur Bestimmung der Wasserstoffion-Konzentration dar. Jedoch ist die Apparatur durch die Geräte zur Entwicklung, Reinigung, Zu- und Ableitung des Wasserstoffs umständlich und daher zu Serienmessungen oder zur raschen Betriebskontrolle wenig geeignet. Man kann nun diese Elektrode grundsätzlich durch jede Oxydations-Reduktions-Elektrode ersetzen, die bei ihrer elektromotorischen Betätigung Wasserstoffion in die Lösung entsendet oder aus ihr aufnimmt. Für die praktische Anwendung ist erforderlich, daß die Elektrode leicht zu handhaben ist und sich rasch auf ein konstantes Potential einstellt. Eine solche Elektrode ist die Chinhydronelektrode, die von E. Biilmann zur Messung der Wasserstoffion-Konzentration empfohlen wurde.

Die Chinhydronelektrode[2]) hat einen bestimmten kleinen Wasserstoffdruck, der durch die umkehrbare Reaktion:

$$\underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_4(OH)_2} \rightleftarrows \underset{\text{Chinon}}{C_6H_4O_2} + H_2$$

gegeben ist. Die Wasserstoffgaskonzentration beträgt

$$H_2 = K \cdot \frac{[\text{Hydrochinon}]}{[\text{Chinon}]}$$

Die elektromotorische Betätigung entspricht dem Vorgang:

$$C_6H_4(OH)_2 + \textcircled{2} + \rightleftarrows C_6H_4O_2 + 2H^{\cdot},$$

analog der Wasserstoffelektrode

$$H_2 + \textcircled{2} + \rightleftarrows 2\,H^{\cdot}$$

In beiden Fällen hängt das Elektrodenpotential in gleicher Weise von der Wasserstoffion-Konzentration ab, bei der Chinhydronelektrode außerdem von der molaren Konzentration

$$[\text{Hydrochinon}] : [\text{Chinon}]$$

Ist dieses Verhältnis gleich 1 und nur Chinhydron anwesend, so beträgt der Wasserstoffdruck nach E. Biilmann $10^{-24,4}$ Atm. bei 18 Grad.

Das Potential der Chinhydronelektrode ist edler als das der Gaselektrode. Schaltet man beide Elektroden gegeneinander, wie z. B. in der Kette:

[1]) Neuerdings ist von E. Biilmann und A Klit, Ztschr. physikal. Chem. **130,** 566 (1927), als Katalisator bei der Wasserstoffelektrode mit gutem Erfolg kolloides Palladium nach C. Paal und C. Amberger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37, 124,** (1904), das Lysalbinsäure und Protalbinsäure als Schutzkolloid enthält, angewendet worden.

[2]) F. Haber und R. Russ, Ztschr. physikal. Chem. **47,** 294 (1904).
E. Biilmann, Ann. de Chim. (9) **15,** 109 (1921), **16,** 321 (1921).
S. P. L. Sörensen, Compt. rend. Trav. Lab. Carlsberg **14,** 14 (1921).
J. M. Kolthoff, Rec. Trav. Chim. **42,** 186 (1923)
V. K. La Mer und T. R. Parsons, J. of Biol. Chem. **67,** 613 (1923).
Leslie I. Harries, Proc. Royal Soc. **95,** 439 (1923).
Fr. Auerbach und E. Smolczyk, Ztschr. physikal. Chem. **110,** 65 (1924).

$$(Pt) \mid C_6H_4O_2,\ C_6H_4(OH)_2,\ HCl \mid HCl,\ H_2 \mid (Pt),$$

so bildet die Chinhydronelektrode den positiven Pol und die elektromotorische Kraft ist unabhängig von der Wasserstoffion-Konzentration, da die Konzentrationsfunktion für beide Pole die gleiche ist.

Nach den Angaben von E. Biilmann stellt die Chinhydronelektrode eine Methode dar, welche gestattet, die Wasserstoffion-Konzentration schnell, genau und einfach zu bestimmen. Man setzt zu der zu untersuchenden Lösung etwas schwer lösliches Chinhydron, taucht ein kleines, blankes Platinblech in die Lösung ein und schüttelt kurze Zeit um. Ein Vorteil der Chinhydronelektrode ist der, daß sie in manchen Fällen, bei denen die Wasserstoffelektrode versagt, reproduzierbare Werte liefert. Die Wasserstoffelektrode kann z. B. nicht verwendet werden bei Anwesenheit von Metallen, welche in der Spannungsreihe links vom Wasserstoff stehen, ferner bei chlor-, schwefeldioxyd- oder ammoniakhaltigen Flüssigkeiten. Da sich die Chinhydronelektrode rasch auf ein konstantes Potential einstellt, ist sie auch gut geeignet für die Ausführung potentiometrischer Titrationen. Ein Nachteil der Chinhydronelektrode ist, daß sich ihre Anwendung in der Hauptsache auf das saure Gebiet beschränkt. In alkalischer Lösung treten zwei Störungen auf:

Das Hydrochinon verhält sich wie eine sehr schwache Säure und nimmt daher Hydroxylion aus der Lösung auf, wodurch sich eine zu hohe Wasserstoffion-Konzentration ergibt.

Das Hydrochinon wird im alkalischen Medium schnell zu organischen Säuren oxydiert.

Letztere Störung läßt sich aufheben, wenn man in sauerstoffreier Lösung arbeitet; jedoch verliert dadurch die Methode an Einfachheit. Durch vergleichende Versuche zwischen Wasserstoffelektrode und Chinhydronelektrode fand J. M. Kolthoff[1]) gut übereinstimmende Werte in Lösungen mit $p_H < 8$. Bei Abwesenheit von komplizierten organischen Verbindungen fand man in Lösungen mit starker Pufferwirkung gute Uebereinstimmung bis $p_H = 9$. Im Mittel ergab die Chinhydronelektrode im alkalischen Gebiet Werte, die um 0,03 zu sauer waren. Ungünstiger liegen die Verhältnisse bei Anwesenheit hochmolekularer organischer Verbindungen. Es liegt dies im Wesen des Chinhydrons oder besser seiner reaktionsfähigen Komponenten, mit Verbindungen wie Anilin und Eiweißstoffen leicht zu reagieren. Diese Eigenschaft macht sich besonders bei der Messung biologischer Flüssigkeiten, wie z. B. beim Magensaft, Blutserum und Harn unangenehm bemerkbar. Bei eiweißhaltigen Flüssigkeiten, deren p_H höher als 6 liegt, weist die Chinhydronelektrode meist zu saure Werte auf und zwar um so mehr, je pufferärmer die Lösung ist. Während das Chinhydron eine Flüssigkeit mit einem $p_H \leq 8$ bei Abwesenheit von Eiweiß nur schwach gelbbraun färbt, zeigen proteinhaltige Lösungen mit $p_H > 6$ nach einiger Zeit eine braune bis rotbraune Farbe. Weiterhin ist zu beachten, daß sich das Potential schnell, oft schon während der Messung ändert und daß sich dann im Vergleich zur Wasserstoffelektrode immer größere Abweichungen ergeben. Die Gesamtheit dieser Erscheinungen bezeichnet man als Eiweißfehler, der hauptsächlich von der Art des Eiweißes, von dessen Konzentration und von der Wasserstoffion-Konzentration abhängig ist.

Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Untersuchungen verfolgen den Zweck, unsere Kenntnisse über die Eignung und zweckmäßigste Anordnung der Chinhydronelektrode zur Ermittlung der Wasser-

[1]) J. M. Kolthoff, Ztschr. physiol. Chem. **144,** 259 (1922).

stoffion-Konzentration in der Milch und ihren Dauererzeugnissen sowie im Wein zu erweitern und zu vertiefen. Eine erschöpfende Beantwortung der zahlreichen auf diesem Gebiet in Betracht kommenden Fragen ist heute noch nicht möglich. Die vorliegende Arbeit ist daher als die Einleitung und der erste Beitrag zu weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet zu betrachten, wobei zunächst im wesentlichen über folgende Punkte berichtet werden soll.

I. Einfluß der Darstellungsweise des Chinhydrons auf die Wasserstoffion-Konzentration saurer Lösungen.

II. Untersuchungen über die Eignung des Calciumchloridserums der Milch und ihrer Dauererzeugnisse zur Ermittlung der Wasserstoffion-Konzentration der Milch.

III. Einfluß von Eiweißstoffen, Zucker, schwefliger Säure usw. sowie der Temperatur und der Konzentration auf das Potential der Chinhydronelektrode.

IV. Pufferung und Pufferungskapazität der Milch und ihrer Dauererzeugnisse; ihre Bedeutung für die Beurteilung der Milch.

Die in großem Umfang angestellten Messungen haben ergeben, daß sich die Chinhydronelektrode zur Ermittlung der Wasserstoffion-Konzentration in der Milch und im Wein gut eignet; sie gestattet den „Säuregrad" schnell, bequem und genau zu messen. Bei der Messung des Weines hat die Wasserstoffelektrode unter anderem den Nachteil, daß die mit Platinmoor bedeckte Platinelektrode die schweflige Säure reduziert und auf diese Weise zu Fehlmessungen Veranlassung geben kann. Die Anwendung der Zuckerinversionsmethode und der kolorimetrischen Verfahren ist wegen der Undurchsichtigkeit der Milch unmöglich, ferner wegen der Eigenfarbe der Rotweine auf Weißweine beschränkt. Die Chinhydronelektrode stellt somit ein wichtiges Rüstzeug zur Untersuchung der Eigenschaften der Milch und des Weines im milch- und weinchemischen Laboratorium dar.

II. Untersuchungen über die Eignung der Chinhydronelektrode zur Bestimmung der Wasserstoffion-Konzentration der Milch, mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Praxis.

1. Bisherige Untersuchungen.

Im Schrifttum[1]) finden sich folgende Angaben über die Wasserstoffion-Konzentration in frischer gesunder Kuhmilch.

Tabelle 1.

1)	C. Courant (zit. nach Foa)	p_H = 6,68 — 7,62
2)	H. Davidsohn	p_H = 6,75 im Mittel
3)	W. von Dam	p_H = 6,74
4)	O. Allemann	p_H = 6,61
5)	I. Milroy	p_H = 6,64 — 6,68
6)	W. M. Clark	p_H = 6,6
7)	M. Taylor (zit. nach E. W. Schulz und Ch. Chandler)	p_H = 6,8
8)	W. Obermeier	p_H = 6,3 — 6,6
9)	B. Kramer und Ch. Groen	p_H = 6,5 — 6,7
10)	L. L. van Slyke und I. C. Baker . .	p_H = 6,5 — 7,2

Zur Bestimmung der Wasserstoffion-Konzentration wurden hiebei verwendet: bei 1—8 die Wasserstoffelektrode, bei 9 die Dialyse und bei 10 die kolorimetrische Methode unter Benutzung von Bromkresolpurpur als Indikator. Die ziemlich erheblichen Abweichungen der obigen Meßergebnisse — sie liegen zwischen p_H = 6,3 und p_H = 10,4 — haben ihre Ursache im wesentlichen in der Rasseverschiedenheit der Kühe, im Gesundheitszustand der Kühe, im Wechsel der Fütterung und in der Jahreszeit, Faktoren, die auch bei der Beurteilung der anderen Eigentümlichkeiten der Milch eine bedeutende Rolle spielen.

I. Tillmans und W. Obermeier[2]) bestimmten systematisch mittels der Wasserstoffelektrode die Wasserstoffion-Konzentration der Milch, insbesondere nach nahrungsmittel-chemischen Gesichtspunkten. Sie benützten dabei die U-Elektrode nach Michaelis[3]). Das Studium des Einflusses der Säuerung in ungekochter Milch ergab, wie zu erwarten war, mit steigendem Säuregrad nach Th. Henkel und F. Soxhlet[4]) zunehmende Werte für die Wasserstoffion-Konzentration. Zwischen dem Säuregrad, der Wasserstoffion-Konzentration und der Gerinnung der Milch

[1]) Ein ausführliches Literaturverzeichnis findet sich in dem Bericht von W. Frei und H. Lienhard, Biochem. Ztschr. **178,** 1 (1926).

[2]) I. Tillmans und W. Obermeier, Ztschr. Unters. Lebensmittel **40,** 23 (1920).

[3]) L. Michaelis, Die Wasserstoffion-Konzentration 2. Ausgabe 1. Teil 1922, Verlag J. Springer, Berlin.

[4]) Nach Th. Henkel und F. Soxhlet werden 50 ccm Milch mit 2 ccm einer 2%igen Lösung von Phenolphthalein und Alkohol versetzt und mit n/4 Natronlauge titriert bis schwache Rotfärbung eingetreten ist. Zitiert nach H. Röttgers Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie, Band 1 355, 5. Aufl. 1926.

durch Zusatz von Alkohol konnten keine eindeutig gesetzmäßigen Beziehungen gefunden werden. Von besonderer Bedeutung sind die Beobachtungen von I. Tillmans und W. Obermeier über das Wesen der Säure in frischer Milch. Sie fanden, daß der Einfluß der Milchsäure, die in geringer Konzentration auch in frischer Milch vorhanden ist, auf die Wasserstoffion-Konzentration der Milch nur gering ist und daß, wie schon früher bekannt war, in der Hauptsache primäres Kaliumphosphat und sekundäres Natriumphosphat im wesentlichen die saure Reaktion der Milch bedingen. Durch Filtration von Frischmilch durch eine Filterkerze unter vermindertem Druck erhielten sie eine klare, kaseinfreie Lösung, deren Wasserstoffion-Konzentration auch nach Entfernung des Albumins und Globulins praktisch mit derjenigen der Frischmilch übereinstimmte. Auf dieses Ergebnis wird in den folgenden Ausführungen, insbesondere bei der Beurteilung der Eignung des Calciumchloridserums für die Ermittlung der Wasserstoffion-Konzentration der Milch, zurückzukommen sein. Weiterhin konnten I. Tillmans und W. Obermeier feststellen, daß durch einen Zusatz von Natriumbikarbonat zwecks Neutralisierung sauer gewordener Milch durch Konservierungsmittel, wie z. B. Formaldehyd, Sublimat und Kaliumdichromat, ferner durch die Entrahmung, Wässerung und das Kochen der Milch ihre ursprüngliche Wasserstoffion-Konzentration nicht oder nur wenig verändert wird.

W. Frei und H. Lienhard[1]) bestimmten u. a. auch die Wasserstoffion-Konzentration von pathologischer Kuhmilch, wobei besonders der Einfluß der Fütterung, Unterschiede beim fraktionierten Melken, das Alter der Kühe, ihr Lactationsstadium, ferner Trächtigkeit, Brunst und Entgalten berücksichtigt wurden. Aus ihren Ergebnissen geht hervor, daß besonders Colostrummilch hinsichtlich der Wasserstoffion-Konzentration wesentliche Schwankungen gegenüber der normalen Milch aufweist und daß pathologische Milch, deren Ursache z. B. auf Eutererkrankungen zurückzuführen ist, einen in der Regel geringeren p_H-Wert zeigt. Ob aus den Messungen, die nicht an der Milch selbst, sondern an ihren Calciumchloridseren und zwar kolorimetrisch unter Verwendung von Bromthymolblau und Bromkresolpurpur als Indikatoren ausgeführt wurden, bindende Schlüsse auf die Beurteilung der Milch selbst gezogen werden dürfen, sei dahingestellt. Wie später gezeigt werden wird, dürften solche Schlußfolgerungen noch der wissenschaftlichen Basis entbehren.

Seitdem man weiß, daß die Verdauung ein vorwiegend fermentativer Vorgang ist und daß ferner die Fermentwirkung wesentlich von der Wasserstoffion-Konzentration abhängt, war es von Bedeutung, den Einfluß der wichtigsten Nahrungsmittel auf die Regulierung des p_H-Optimums für die bei der Magen- und Darmverdauung in Frage kommenden Fermente kennen zu lernen. Man fand, daß je mehr Wasserstoff- oder Hydroxylion aufgewendet werden muß, um eine Speise auf die für das betreffende Ferment optimale Wasserstoffion-Konzentration zu bringen, um so mehr Sekret vom Körper abgeschieden werden muß, damit die Fermenttätigkeit einsetzen kann. Für den jugendlichen Organismus ist es eigentümlich, daß Magen und Darm solche Regulierungen nur langsam ausführen können. Die Folge ist, daß bei ungeeigneter Nahrungszufuhr häufig Verdauungsstörungen auftreten. Durch diese Erkenntnis konnte die Tatsache einigermaßen aufgeklärt werden, daß für die Ernährung des Säuglings die Kuhmilch physiologisch minderwertiger ist, eine Tatsache, die der Wissenschaft lange ein Rätsel war. Nach neueren Untersuchungen

[1]) W. Frei und H. Lienhard, Biochem. Ztschr. **178**, 1 (1926).

von H. Moser[1]) hat diese physiologische Minderwertigkeit ihre Ursache in der geringeren Pufferungskapazität der Frauenmilch gegenüber der Kuhmilch.

Während die eben angeführten Untersuchungen mehr aus theoretischem Interesse unternommen wurden, sind besonders für die zahlreichen in Amerika ausgeführten Versuche im wesentlichen praktische Gesichtspunkte maßgebend gewesen. So wurde von L. A. Rogers, E. F. Deysher und F. R. Evans[2]), H. H. Sommer und E. B. Hart[3]) u. A. die Rolle, die das Wasserstoffion bei der Herstellung von Dauermilchpräparaten spielt, eingehend studiert, ferner versucht, engere Beziehungen zwischen der Wasserstoffion-Konzentration von frischer und eingedickter Milch einerseits und ihrem Gerinnungspunkt andererseits aufzufinden, wobei als Vorbild kolloidchemische Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Wasserstoffion-Konzentration und Quellungserscheinungen dienten. Daß Analogieschlüsse in dieser Beziehung sehr vorsichtig gezogen werden müssen, versteht sich von selbst; denn die kolloidchemische Untersuchung zeigt, daß der Einfluß von Säuren auf die Wasseraufnahme eines Eiweißgels ein sehr verwickelter Vorgang ist, bei dem je nach der Konzentration der Säure verschiedene Teilvorgänge wie z. B. die Hydratation, Peptisation, Hydrolyse und Koagulation, die vom Gel aufgenommene Flüssigkeitsmenge bestimmen können. Ferner übt auch die Temperatur einen wesentlichen Einfluß aus. So gibt es z. B. ein innerhalb weniger Grade gelegenes Optimum des quellungsfördernden Einflusses, das je nach der Art und Konzentration der Säure ganz verschieden ist.

L. A. Rogers[4]) und seine Mitarbeiter stellten aus gezuckerter und entrahmter Milch durch Eindampfen Kondensmilch dar mit gleicher fettfreier Trockensubstanz und variierten dabei die Wasserstoffion-Konzentration der Frischmilch durch Zusatz von Milchsäure. Es wurde dann nach verschiedenen Zeiten die Viskosität der Kondensmilch ermittelt und mit den zugehörigen p_H-Werten der Frischmilch und der kondensierten Milch in Beziehung gesetzt. Hierbei zeigte sich, daß Aenderungen der Wasserstoffion-Konzentration, wie sie bei natürlicher Milch vorkommen können, in keinem gesetzmäßigen Zusammenhang zur Viskosität des fertigen Produktes stehen. Es erhebt sich die Frage, ob nicht auch bei diesen Versuchen die Bestimmung der Pufferungskapazität zweckmäßiger als diejenige der Wasserstoffion-Konzentration gewesen wäre.

Es ist eine bekannte Erfahrungstatsache, daß bei der Gewinnung von kondensierter Milch mit bestimmtem Gehalt an Zucker, Fett, fettfreier Trockenmasse und Wasser zwar für die Herstellung der Standardmilch dieselben Vorschriften in den verschiedenst gelegenen Betrieben angewendet werden können; nicht aber ist es möglich, die Temperatur bei der Pasteurisierung, die Haltezeit und die Viskosität, deren Kenntnis zur Ermittlung des Endpunktes der Kondensierung dient, ohne weiteres von einem Betrieb auf den andern zu übertragen. Neben betriebstechnischen Verschiedenheiten sind es vor allem die Fütterungsbedingungen, das Klima und der Viehschlag, welche die Variation der Konzentration, Art und Verteilung der Milchsalze einerseits und der Eiweißstoffe andererseits in der Milch bedingen und sich in der verschiedenen Quellbarkeit des

[1]) H. Moser, Kolloidchem. Beihefte (Ergänzung zur Kolloid Ztschr.) **25,** 69 (1927).
[2]) L. A. Rogers, E. F. Deysher und F. R. Evans. Milk. Jour. Dairy Sci. **4,** 4 (1921).
[3]) H. H. Sommer und E. B. Hart, Jour. Biol. Chem. **11,** 1 (1919).
[4]) L. A. Rogers, E. F. Deysher und Fr. R. Evans, loc. cit.

Caseins auswirken. Parallel damit geht auch die verschiedene Wasserstoffion-Konzentration und die Pufferungskapazität. Um diese beiden Eigenschaften der Milch zu ihrer Beurteilung im Betrieb heranzuziehen, ist es nötig, die Untersuchungen nach dieser Richtung stets an Ort und Stelle vorzunehmen. Wie aus den vorstehenden Ausführungen hervorgeht, dürfte kaum zu erwarten sein, daß hierbei übereinstimmende Versuchsergebnisse, wie man sie sonst in der Milchchemie kennt, erzielt werden können.

2. Einfluß der Darstellungsweise des Chinhydrons auf die Wasserstoffion-Konzentration saurer Lösungen.

J. M. Kolthoff und W. Bosch[1]) fanden bei der Messung der Wasserstoffion-Konzentration in Lösungen mit geringer Pufferwirkung in der Nähe des Neutralpunktes bei Chinhydronpräparaten, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt waren, stark abweichende Werte. Und zwar erwies sich der p_H-Wert stets kleiner als zu erwarten war. Mit abnehmender Pufferwirkung wurde die Abweichung noch größer. J. M. Kolthoff und W. Bosch empfehlen auf Grund ihrer Versuchsergebnisse zur Messung pufferarmer Lösungen Chinhydron, das nach einem von A. Valeur[2]) angegebenen Verfahren hergestellt wird. Bei nach E. Biilmann[3]) hergestellten Präparaten führen sie die zu sauren Werte auf die Bildung saurer Oxydationsprodukte zurück. Nach ihren Angaben sollen die Meßfehler vermieden werden können, wenn man die Präparate vor dem Versuch sorgfältig auswäscht oder nach jeder Messung die Meßflüssigkeit abgießt, bis das Potential sich nicht mehr ändert. Da die Wasserstoffion-Konzentration der für die vorliegenden Versuche in Betracht kommenden Flüssigkeiten im allgemeinen in der Nähe von $p_H = 7$ liegt und ihre Pufferung teilweise nicht sehr stark ist, wurden Chinhydronpräparate nach verschiedenen Verfahren hergestellt, mittels dieser die Wasserstoffion-Konzentration verschiedener saurer Lösungen gemessen und die Abweichungen untereinander festgestellt. Nach einigen Vorversuchen erwiesen sich Kontrollversuche mit der Wasserstoffelektrode als unnötig. Der Vergleich der mit der Chinhydronelektrode erhaltenen Versuchsergebnisse unter sich genügte. Die einzelnen Chinhydronpräparate wurden folgendermaßen gewonnen:

1. Chinhydron nach F. Wöhler.[4])

Gleiche Mengen Chinon und Hydrochinon wurden in warmem Wasser gelöst und die Lösungen miteinander vermischt. Das sich während der Mischung ausscheidende Chinhydron wurde mit Wasser gewaschen und im evakuierten Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet.

Die auf diese Weise erhaltenen Präparate wurden

a) als solche zur Messung verwendet,

b) vor der Messung noch einmal aus Wasser umkristallisiert,

c) vor der Messung noch zweimal aus Wasser umkristallisiert.

[1]) J. M. Kolthoff und W. Bosch, Biochem. Ztschr. **183,** 434—443 (1927).
[2]) A. Valeur, Ann. de Chim. et Phys. (7) **21,** 547 (1900).
[3]) E. Biilmann, Ann. de Chim. **16,** 321 (1921).
[4]) F. Wöhler, Ann. Chim. et Pharm. **51,** 153 (1844).

2. Chinhydron nach A. Valeur.[1])

10 g Benzochinon wurden in 300 ccm 95prozentigem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 20 g Hydrochinon in 40 ccm 95prozentigem Alkohol versetzt und die Mischung 24 Stunden stehen gelassen. Es schieden sich schön ausgebildete, gelbe bis gelbgrüne Kristalle in der Lösung aus. Sie wurden mit wenig Alkohol gewaschen, mit Filtrierpapier abgepreßt und dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Die auf diese Weise erhaltenen Präparate wurden

a) als solche zur Messung verwendet,
b) vor der Messung einmal aus Wasser umkristallisiert,
c) vor der Messung zweimal aus Wasser umkristallisiert.

3. Chinhydron nach E. Biilmann.[2])

100 g Ferriammoniumsulfat wurden bei 65 Grad in 300 ccm Wasser gelöst; diese Lösung wurde unter Eiskühlung und stetem Umrühren mit einer Lösung von 25 g Hydrochinon in 300 ccm Wasser versetzt. Die sich hierbei abscheidenden nadelförmigen Kristalle wurden aus Wasser umkristallisiert.

Die auf diese Weise erhaltenen Präparate wurden

a) als solche zur Messung verwendet,
b) vor der Messung einmal aus Wasser umkristallisiert,
c) vor der Messung zweimal aus Wasser umkristallisiert.

4. Chinhydron „Kahlbaum"
bezogen von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

Die Ergebnisse der mit diesen Präparaten ausgeführten Messungen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Als Meßflüssigkeiten wurden benützt n/500 Salzsäure, Acetatpuffer nach L. Michaelis (n/1 NaOH 50 ccm, n/1 CH_3COOH 100 ccm, destilliertes Wasser 350 ccm), ein Phosphatpuffer (11,876 g $Na_2HPO_4 + 2H_2O$ in 1000 ccm Wasser plus 9,078 g KH_2PO_4 in 1000 ccm Wasser), frische Kuhmilch, ungezuckerte kondensierte Milch, ein mittels Lab hergestelltes Serum von Frischmilch und zwei Weißweine (Wein I Eichstätter 1926, Wein II Diesenheimer Berg 1926).

Aus der Tabelle 2 (S. 19) geht hervor, daß zwar in Uebereinstimmung mit J. M. Kolthoff und W. Bosch[3]) die p_H-Werte je nach der Herkunft und Reinigung der Chinhydronpräparate Schwankungen aufweisen, daß aber ein gleichsinniger Gang in den Abweichungen nicht zu erkennen ist. Die Schwankungen für die Werte der Wasserstoffion-Konzentration bei Frischmilch (Rubrik 10), bei ungezuckerter kondensierter Milch (Rubrik 12), bei Lab-Serum (Rubrik 14) und den Weißweinproben (Rubrik 16 und 18) sind geringfügig, sodaß bei diesen Flüssigkeiten befriedigende Uebereinstimmung in der Wasserstoffion-Konzentration bei allen Präparaten vorhanden ist.

[1]) A. Valeur, loc. cit.
[2]) E. Biilmann, loc. cit.
[3]) J. M. Kolthoff und W. Bosch, loc. cit.

Tabelle 2.

Vergleichende Messungen der Wasserstoffion-Konzentration verschiedener saurer Flüssigkeiten mittels Chinhydronpräparaten verschiedener Herkunft.

Hinsichtlich der Art der Chinhydronpräparate (Rubrik 2 dieser Tabelle) vergl. Seiten 17 und 18 vorliegender Arbeit.

Nr.	Art des Chinhydron-Präparates	n/500 HCl		Acetat-Puffer		Phosphat-Puffer		Kuhmilch		ungezuckerte Kondensmilch		Lab-Serum		Wein I		Wein II	
		M.V.	p_H	M.V.	p_H	M.V.	p_H	M.V.	p_H	M.V.	p_H	M.V.	p_H	M.V.	p_H	M.V.	p_H
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 a	295,5	2,72	188	4,57	65	6,69	66,5	6,66	95	6,17	57,5	6,82	290	2,82	266,5	3,22
2	1 b	297,5	2,69	186	4,61	62	6,74	65,5	6,68	93,5	6,20	56	6,85	288,5	2,85	265	3,25
3	1 c	295,5	2,72	188	4,57	66,5	6,66	66,5	6,66	95	6,17	57,5	6,82	290	2,82	266,5	3,22
4	2 a	294	2,75	187	4,59	63,5	6,72	66	6,67	94	6,19	56,5	6,84	289	2,84	265	3,25
5	2 b	294,5	2,74	188	4,57	65,5	6,68	66,5	6,66	95	6,17	57,5	6,82	290	2,82	266,5	3,22
6	2 c	296	2,71	188	4,57	65,5	6,68	66,5	6,66	95	6,17	57,5	6,82	290	2,82	266,5	3,22
7	3 a	297	2,70	188	4,57	66	6,67	66,5	6,66	95	6,17	57,5	6,82	290	2,82	266,5	3,22
8	3 b	297	2,70	188	4,57	66	6,67	66,5	6,66	95	6,17	57,5	6,82	290	2,82	266,5	3,22
9	3 c	297	2,70	187,5	4,58	65,5	6,68	66,5	6,66	94,5	6,18	57,5	6,82	290	2,82	266,5	3,22
10	4	295,5	2,72	188	4,57	66	6,67	66,5	6,66	95	6,17	57,5	6,82	290	2,82	266,5	3,22

3. Untersuchungen über die Eignung des Calciumchloridserums der Milch und ihrer Dauererzeugnisse zur Ermittlung der Wasserstoffion-Konzentration der Milch.

Es war zunächst klarzustellen, in welchen Fällen das Calciumchloridserum der Milch und ihrer Dauererzeugnisse nach E. Ackermann[1]) zur Bestimmung der Waserstoffion-Konzentration der ursprünglichen Milch in einwandfreier Weise verwendet werden darf. Wie schon erwähnt, führten W. Frei und H. Lienhard[2]) ihre Untersuchungen über die Wasserstoffion-Konzentration mit dem Ackermann'schen Serum durch. Sie diskutieren ihre Versuchsergebnisse so, daß die p_H-Werte etwas zu niedrig sind, daß sie aber, da bei der angewandten Versuchsmethode immer relativ gleich große Fehler entstehen, quantitativ miteinander verglichen werden können. Das zur Prüfung der Frage der Geeignetheit des Serums benützte Calciumchloridserum nach Ackermann wurde folgendermaßen dargestellt:

30 ccm Frischmilch wurden mit 0,25 ccm Calciumchloridlösung versetzt, die 346 g kristallisiertes Calciumchlorid in 1000 ccm Wasser enthält. Dann wurde die Mischung in einem mit Steigrohr versehenen Kolben 15 Minuten lang im siedenden Wasserbad erwärmt. Dabei trat eine Gerinnung der Eiweißstoffe ein. Nach dem Erkalten wurde das Serum vom Eiweißgerinnsel abfiltriert. Es war klar und von gelber bis hellgrüner Farbe.

I. Tillmans und W. Obermeier[3]) die durch Filtration frischer Milch durch eine Filterkerze ein klares Serum erhielten, geben an, daß die Wasserstoffion-Konzentration des Serums gegenüber derjenigen der frischen Milch keinen Unterschied aufwies. Sie ermittelten den Gesamtphosphatgehalt des Serums zu 0,134 % Phosphorsäure, berechnet als PO_4. Zwecks Feststellung in welcher Art die Phosphate vorliegen, stellten sie wässerige Lösungen von primärem Kaliumphosphat und sekundärem Natriumphosphat her, derart, daß der Gesamtphosphatgehalt 0,134% betrug. Sodann bereiteten sie eine Reihe von 9 wäßrigen Phosphatlösungen, von denen die erste 90 % sekundäres und 10 % primäres Phosphat, die zweite 80 % sekundäres und 20 % primäres und schließlich die neunte 10 % sekundäres und 90 % primäres Phosphat enthielten. Die Wasserstoffion-Konzentration dieser verschiedenen Lösungen bewegte sich in den Grenzen von $p_H = 7{,}44$ bis $p_H = 5{,}94$. Bei einer Wasserstoffion-Konzentration von $p_H = 6{,}4$ hatte die Lösung einen Gehalt von 35 % sekundärem und 65 % primärem Phosphat.

Nach C. Söldner[4]) sind die einzelnen Milchsalze etwa in folgender Menge in der Milch vorhanden:

Tabelle 3.

Gehalt der Milch an Mineralsalzen nach C. Söldner

NaCl	10,62 %
KCl	9,16 %
KH_2PO_4	12,77 %
K_2HPO_4	9,22 %

[1]) E. Ackermann, siehe H. Röttgers Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie Band 1, 355. 5. Aufl. 1926.

[2]) W. Frei und H. Lienhard, loc. cit.

[3]) I. Tillmans und W. Obermeier, loc. cit.

[4]) C. Söldner, Die Landw. Versuchsst. **35**, (1888).

$K_6(C_6H_5O_7)_2$	5,47 %
$MgHPO_4$	3,71 %
$Mg_3(C_6H_5O_7)_2$	4,05 %
$CaHPO_4$	7,42 %
$Ca_3(PO_4)_2$	8,90 %
$Ca_3(C_6H_5O_7)_2$	23,55 %

Die Prozentzahlen in Tabelle 3 beziehen sich auf den Aschegehalt der Milch. Aus Tabelle 3 geht hervor, daß auch in der Milchasche der Gehalt an primärem Kaliumphosphat[1]) denjenigen an sekundärem Phosphat wesentlich übersteigt. Läßt man primäres Kaliumphosphat und Calciumchlorid, d. h. saures und neutrales Salz, aufeinander einwirken, so tritt folgende Reaktion ein:

$$KH_2PO_4 + CaCl_2 = CaHPO_4 + KCl + HCl.$$

Es bildet sich also Salzsäure, was, auf das System Milch-Calciumchloridserum angewandt, eine Erhöhung der Wasserstoffion-Konzentration bedeutet.

Da nun der Aschegehalt der Milch bei gewissen Krankheiten des milchliefernden Tieres, ferner auch derjenige der Colostrummilch von seinem normalen Betrag von etwa 0,7 % bis auf etwa 3,1 %, d. h. etwa auf den dreifachen Wert steigen kann, so ist in diesen Fällen mit einer größeren Konzentration von primärem Phosphat und demzufolge auch mit einer größeren Wasserstoffion-Konzentration zu rechnen. Daraus folgt, daß Aenderungen in der Wasserstoffion-Konzentration des Calciumchloridserums ihre Ursache vorwiegend in wechselnden Mengen primären Kalium- bzw. Natriumphosphats haben.

Da nach obiger Gleichung nebenbei noch $CaHPO_4$ entsteht, das als schwer löslicher Stoff aus dem System herausfällt, so ist notwendig der Aschegehalt des Calciumchloridserums im Verhältnis kleiner als derjenige der Milch und auch geringer als derjenige des Lab-Serums. Aus all diesen Umständen ergibt sich, daß das Calciumchloridserum kein eindeutiges Kriterium für die Beurteilung der Milch, aus der das Serum gewonnen wurde, hinsichtlich ihrer Wasserstoffion-Konzentration darstellt. Es ist von vorneherein zu erwarten, daß die Wasserstoffion-Konzentration des Calciumchloridserums immer größer sein wird, als diejenige der Ausgangsmilch. Um dies experimentell zu beweisen, wurde aus ein und derselben Frischmilch Calciumchloridserum einerseits und Labserum andererseits hergestellt.

Das Calciumchloridserum wurde nach der auf Seite 18 beschriebenen Methode, das Labserum in folgender Weise dargestellt: 500 ccm frische Kuhmilch wurden mit 10 ccm einer 10prozentigen wäßrigen Labpulveraufschwemmung versetzt. Das Gemisch wurde etwa 1 Stunde lang auf 37 Grad erwärmt und dann das gebildete Serum vom Casein abfiltriert. Das Serum, das nach diesem Verfahren gewonnen wurde, war von gelber bis gelbgrüner Farbe und in keinem Falle vollkommen klar.

Von beiden Seren, dem Calciumchloridserum und dem Labserum, wurden ferner je 25 ccm abpipettiert, im Platintiegel zur Trockne verdampft und vorsichtig verascht. Sodann wurden die Veraschungsrückstände bei schwacher Rotglut bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Für den Gehalt an Asche ergaben sich hierbei die in Tabelle 4 zusammengestellten Werte.

[1]) Nach neueren Untersuchungen handelt es sich nicht nur um Kaliumphosphat, sondern auch um Natriumphosphat.

Tabelle 4.

Vergleich des Aschegehaltes zwischen dem Labserum und Calciumchloridserum der Milch.

Bezogen auf je 25 ccm Serum	Labserum	Calciumchlorid-Serum	Unterschied im Aschegehalt
Analyse 1	0,0809 g 0,0819 g	0,0621 g 0,0620 g	0,0193 g = 23,7 %
	0,0814 g	0,0620 g	
Analyse 2	0,0821 g 0,0828 g	0,0594 g 0,0580 g	0,0237 g = 28,7 %
	0,0824 g	0,0587 g	
Analyse 3	0,0800 g 0,0809 g	0,0660 g 0,0656 g	0,0146 g = 18,1 %
	0,0804 g	0,0658 g	
Analyse 4	0,0803 g 0,0811 g	0,0610 g 0,0598 g	0,0203 g = 25,1 %
	0,0807 g	0,0604 g	

(Die zur Berechnung des Unterschiedes im Aschegehalt verwendeten Zahlen stellen Mittelwerte dar.)

Nach den obigen Ausführungen kam es hierbei weniger darauf an, den absoluten Mineralgehalt der beiden Seren zu ermitteln als vielmehr den Unterschied in ihrem Aschengehalt darzutun. Wie aus der Tabelle 4 hervorgeht, enthält das Calciumchloridserum im Durchschnitt 24 % weniger Aschebestandteile als das Labserum.

Von beiden Seren wurde mittels der Chinhydronelektrode die Wasserstoffion-Konzentration gemessen und mit derjenigen der Ausgangsmilch verglichen. Die Versuchsergebnisse, die in der Tabelle 5 zusammengestellt sind, bestätigen die obigen theoretischen Ueberlegungen: Das Calciumchloridserum weist saurere Werte auf als die Frischmilch bzw. das Labserum. Der Unterschied hat in dem untersuchten Serum einen Durchschnittswert von $p_H = 0{,}6$.

Zusammenfassend läßt sich über die Beurteilung des Calciumchloridserums folgendes sagen: Der Umstand, daß sich im Calciumchloridserum je nach der Konzentration des primären Natrium- bzw. Kaliumphosphates wechselnde Mengen Salzsäure bilden und daß ferner ein Teil der ursprünglichen Milchsalze fehlt, zwingt zu dem Schluß, daß es zur Beurteilung der Wasserstoffion-Konzentration der Milch nur bedingt verwendet werden darf. Bei Milch und Milcherzeugnissen, die einer sehr großen Anzahl milchliefernder Individuen entstammen, wird man eine Konstanz im Salzgehalt erwarten dürfen und somit relativ übereinstimmende brauchbare Ergebnisse erhalten. Aus diesem Grunde sind die Schluß-

Tabelle 5.

Vergleich der Wasserstoffion-Konzentration von Frischmilch mit derjenigen ihres Lab- und Calciumchloridserums.

Präparat	p_H				
1	2	3	4	5	6
Frischmilch	6,59	6,58	6,58	6,59	6,56
Labserum	6,50	6,54	6,50	6,51	6,53
Calciumchloridserum	5,98	5,93	6,00	6,02	5,95

folgerungen, die W. Frei und H. Lienhard[1]) aus ihren Versuchsergebnissen zogen, nicht eindeutig. Sie haben in vielen Fällen nicht den absoluten p_H-Wert, sondern nur den Einfluß verschiedener Salzmengen auf die Wasserstoffion-Konzentration des Calciumchloridserums gemessen. Es ist nicht zulässig, aus der Wasserstoffion-Konzentration des Calciumchloridserums den Einfluß des Kochens, der Fütterung, des Lactationsstadiums, der Trächtigkeit, der Brunst und des Entgaltens auf die Wasserstoffion-Konzentration zahlenmäßig festzulegen. Hierzu kommt, daß W. Frei und H. Lienhard zur Bestimmung der Wasserstoffion-Konzentration die relativ ungenaue kolorimetrische Methode benutzten, deren Versuchsfehler größer sein können als die Schwankungen der Wasserstoffion-Konzentration, die gemessen werden sollen.

Tabelle 6.

Vergleich der Wasserstoffion-Konzentration ungezuckerter kondensierter Milch mit derjenigen ihres Calciumchloridserums.

Präparat		p_H			
1	2	3	4	5	6
Milch	6,17 6,11	6,11 6,09	6,35 6,36	6,02 6,00	6,02 6,02
Serum	5,23 5,06	5,16 5,15	5,26 5,27	5,06 5,06	5,14 5,16

Im Anschluß an das Calciumchloridserum der Frischmilch wurde das Calciumchloridserum ungezuckerter kondensierter Milch untersucht, da es in der Praxis für die Beurteilung derselben in Frage kommt. Bei der Darstellung dieses Serums muß die Konzentration des Calciumchlorids erhöht werden, da sonst die Eiweißstoffe nicht vollständig koaguliert werden. Es wurde auf 50 ccm Milch 3,3 ccm Calciumchloridlösung (346 g kristallisiertes Calciumchlorid in 1000 ccm Wasser) verwendet; im übrigen

[1]) W. Frei und H. Lienhard, loc. cit.

Tabelle 7.

Die Aenderung der Wasserstoffion-Konzentration des Calciumchloridserums von ungezuckerter kondensierter Milch durch weiteren Zusatz von Calciumchlorid.

Versuchsanordnung: Das Calciumcloridserum wurde nach der auf den Seiten 18 und *22* beschriebenen Methode dargestellt. Zu je 10 ccm Serum wurden wechselnde Mengen Calciumchloridlösung (346 g kristallisiertes Calciumchlorid in 1000 ccm Wasser) und zwar 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 3 und 5 ccm hinzugefügt und jedesmal die Wasserstoffion-Konzentration mittels der Chinhydronelektrode gemessen.

Calciumchlorid-serum ccm	Calciumchlorid-lösung ccm	M.V.	pH	Bemerkungen
1	2	3	4	5
		1.		
10	0	155	5,14	
10	0,1	155	5,14	Verwendet wurde
10	0,2	156	5,12	als Ausgangsmilch
10	0,5	160	5,06	ungezuckerte kon-
10	1,0	167	4,94	densierte Milch
10	2,0	172	4,85	„Alpursa“
10	3,0	178	4,75	
10	5,0	188	4,57	
		2.		
10	0	155	5,14	
10	0,1	155	5,14	Verwendet wurde
10	0,2	156	5,12	als Ausgangsmilch
10	0,5	160	5,06	ungezuckerte kon-
10	1,0	167	4,94	densierte Milch
10	2,0	169	4,90	„Milchmädchen“
10	3,0	173	4,82	
10	5,0	178	4,75	
		3.		
10	0	155	5,14	
10	0,1	156	5,14	Verwendet wurde
10	0,2	157	5,11	als Ausgangsmilch
10	0,5	162	5,02	ungezuckerte kon-
10	1,0	172	4,85	densierte Milch
10	2,0	177	4,77	„Glücksklee“
10	3,0	179	4,72	
10	5,0	184	4,64	
		4.		
10	0	144	5,33	Verwendet wurde
10	0,1	144	5,33	als Ausgangsmilch
10	0,2	148	5,26	ungezuckerte kon-
10	0,5	159	5,07	densierte Milch der
10	1,0	160	5,06	„Schweriner
10	2,0	162	5,02	Zentralmolkerei“
10	3,0	165	4,97	
10	5,0	171	4,87	

wurde die auf Seite 18 beschriebene Darstellungsmethode eingehalten. Das auf diesem Wege erhaltene Serum war vollständig klar, von intensiv gelb bis hellgrüner Farbe und ist auch für refraktometrische Messungen sehr gut geeignet. In der Tabelle 6 sind die p_H-Werte von 5 Proben ungezuckerter kondensierter Milch und deren Calciumchloridserum zusammengestellt.

Die Unterschiede in der Wasserstoffion-Konzentration zwischen Milch und Serum sind noch größer als bei Anwendung von Frischmilch. Bei den untersuchten Proben betrug der maximale Unterschied 1,09 p_H-Einheiten. Es erhebt sich die Frage, ob dieser große Unterschied lediglich durch den höheren Salzgehalt der kondensierten Milch bedingt ist, oder ob dafür der höhere Zusatz von Calciumchlorid mit verantwortlich gemacht werden muß.

Aus den in Tabelle 7 enthaltenen Versuchsergebnissen folgt, daß das zugesetzte Calciumchlorid auf die Wasserstoffion-Konzentration nur einen geringen Einfluß ausübt.

4. Vergleichende Messungen der Wasserstoffion-Konzentration von Dauermilcherzeugnissen mittels der Wasserstoffelektrode und der Chinhydronelektrode.

Nach der Feststellung der nur bedingten Verwendbarkeit des Calciumchloridserums für die Beurteilung der Wasserstoffion-Konzentration der Milch war experimentell zu prüfen, von welcher Größenordnung bei Dauermilcherzeugnissen die Unterschiede der p_H-Meßergebnisse bei Anwendung der Wasserstoffelektrode einerseits und der Chinhydronelektrode andererseits sind. J. M. Kolthoff[1]) fand bei Frischmilch (p_H = 6,70) im Maximum eine Abweichung von p_H = 0,1 nach der sauren Seite hin, bei Casein-Natriumoxydlösung (p_H = 7,0) einen gleichsinnigen Unterschied von p_H = 0,08.

Für die folgenden Versuche wurden 3 Proben von im Handel erhältlicher ungezuckerter kondensierter Milch verwendet. Zur Erzielung einer Durchschnittsmilch wurden die 3 Proben in der Originalpackung vor dem Oeffnen gut durchgeschüttelt und dann gemischt. Da die Milchpräparate für die potentiometrischen Messungen, insbesondere bei der Wasserstoffelektrode, luftfrei sein müssen, wurden ähnlich wie bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Milch die Proben rasch auf 40 Grad erwärmt und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Meßergebnisse finden sich in Tabelle 8. Aus der Tabelle geht hervor, daß die Wasserstoffion-Konzentration der untersuchten Dauermilchpräparate in dem p_H-Intervall von 6,04 bis 6,28 liegt. Diese Schwankungen dürften im wesentlichen auf den verschiedenen Grad der Konzentrierung bei der Herstellung der Dauermilch, zum Teil auch auf den verschiedenen Ursprung der Frischmilch zurückzuführen sein. Der Vergleich der mit der Wasserstoffelektrode und der Chinhydronelektrode erhaltenen p_H-Werte zeigt, daß bei größerer Wasserstoffion-Konzentration (Präparat I) die Uebereinstimmung befriedigender ist als bei kleineren (Präparat III). Der Maximalunterschied bei Präparat I beträgt 0,02, derjenige bei Präparat III 0,05 p_H-Einheiten.

Analoge Versuche mit gezuckerten Dauermilchpräparaten führten zu den in Tabelle 9 zusammengestellten Ergebnissen. Untersucht wurden folgende im Handel befindlichen Präparate: „Milchmädchen", „Alpursa" (bayerischen Ursprungs), „Red Butterfly" (englischen Ursprungs) und

[1]) J. M. Kolthoff, loc. cit.

Tabelle 8.

Vergleichende Messungen der Wasserstoffion-Konzentration einiger ungezuckerter Dauermilcherzeugnisse mittels der Wasserstoffelektrode und der Chinhydronelektrode.

Nr.	Präparat	Wasserstoff-elektrode		Chinhydron-elektrode	
		M. V.	p_H	M. V.	p_H
1	2	3	4	5	6
1	I (Handelsprodukt „Milchmädchen")	604	6,11	99,3	6,11
2		602	6,08	101,5	6,06
3		602	6,08	101,5	6,06
4		601,5	6,07	101,5	6,06
5		600	6,04	102,5	6,04
6	II (Handelsprodukt „Alpursa")	610	6,21	95,5	6,17
7		607	6,16	97,5	6,13
8		607	6,16	97,5	6,13
9		605	6,13	97,0	6,14
10	III (Handelsprodukt der „Schweriner Zentralmolkerei")	614	6,28	92	6,23
11		614	6,28	92	6,23
12		612,5	6,27	92	6,23
13		612,5	6,27	92	6,23
14		611	6,24	93	6,21
15		610	6,22	95	6,18

„Four Cows" (holländischen Ursprungs). Der Saccharosegehalt dieser Proben betrug etwa 38–41 %. Zur Erzielung von Durchschnittsproben wurde ähnlich wie bei den Untersuchungen der ungezuckerten Präparate verfahren.

Wegen der syrupartigen Konsistenz der Versuchsflüssigkeiten mußten sie vor der Messung mit destilliertem Wasser verdünnt werden, wobei gleichzeitig der Einfluß der Verdünnung auf die Elektrodenpotentiale ermittelt wurde.

Wie aus Tabelle 9 ersichtlich ist, beträgt die größte Abweichung zwischen beiden Methoden 0,16 p_H-Einheiten (Verdünnungen 1 : 1 und 1 : 2). Dieser Unterschied dürfte auf den verschiedenen Eiweißgehalt der einzelnen Proben zurückzuführen sein. Wie später dargetan wird, ist der Einfluß der Saccharose auf das Potential sehr gering. Nimmt man den Durchschnittseiweißgehalt gezuckerter kondensierter Milch zu 8,5 % an, so kommen bei diesen Verdünnungen auf 100 g Milch etwa 4,3 bzw. 2,0 g Eiweiß. Es genügen mithin diese Eiweißkonzentrationen, um bei einer Wasserstoffion-Konzentration von p_H — 6,6–6,8, etwa doppelt so große Unterschiede wie bei ungezuckerter kondensierter Milch mit einem durchschnittlichen Eiweißgehalt von 7,3 % bei einer Wasserstoffion-Kon-

Tabelle 9.

Vergleichende Messungen der Wasserstoffion-Konzentration einiger gezuckerter Dauermilcherzeugnisse mittels der Wasserstoffelektrode und der Chinhydronelektrode.

Nr.	Präparat	Verdünnungsgrad	Wasserstoffelektrode		Chinhydronelektrode	
			M. V.	p_H	M. V.	p_H
1	2	3	4	5	6	7
1	I (Handelsprodukt „Milchmädchen")	1 : 1	631	6,58	77	6,48
2		1 : 2	641	6,75	70.5	6,59
3		1 : 3	644	6,80	66,5	6,66
4		1 : 5	645	6,82	60,5	6,77
5		1 : 10	647	6,86	56,5	6,84
6	II (Handelsprodukt „Alpursa")	1 : 1	631	6,58	77,5	6,48
7		1 : 2	638	6,70	71	6,59
8		1 : 3	640	6,73	65,5	6,68
9		1 : 5	644	6,80	61	6,76
10		1 : 10	646,5	6,85	57	6,83
11	III (Handelsprodukt „Red Butterfly")	1 : 1	628	6,53	79,5	6,44
12		1 : 2	634	6,63	72,5	6,56
13		1 : 3	637,5	6,69	67	6,66
14		1 : 5	638	6,70	63,5	6,72
15		1 : 10	642	6,77	58,5	6,80
16	IV (Handelsprodukt „Four Cows")	1 : 1	634,5	6,64	70	6,60
17		1 : 2	644	6,80	59	6,79
18		1 : 3	646	6,85	56	6,85
19		1 : 5	653	6,96	48	6,98
20		1 : 10	656,5	7,0	46	7,02

zentration von $p_H = 6{,}3$ hervorzurufen. Bei einer Verdünnung 1 : 10 beträgt der Eiweißgehalt der gezuckerten kondensierten Milch etwa 0,7 % und die Wasserstoffion-Konzentration im Mittel $p_H = 6{,}83$. Trotz Verminderung der Wasserstoffion-Konzentration findet man hier im Gegensatz zur ungezuckerten kondensierten Milch nach beiden Methoden übereinstimmende Werte. Die Versuche mit der gezuckerten, entrahmten kondensierten Milch „Four Cows" (Präparat IV) zeigen weniger befriedigende Uebereinstimmung als die Präparate I, II und III. Hierzu ist zu bemerken, daß erstere talgigen Geschmack hatte und als verdorben anzusehen war. Sie wurde mit untersucht, da in dem folgenden Abschnitt gezeigt wird, daß verdorbene Dauermilchproben in Bezug auf die Wasserstoffion-Konzentration Abweichungen zeigen und daß diese unter anderem als Diagnostikum für die Verdorbenheit dienen können.

Die Ergebnisse der mit gezuckerter und ungezuckerter kondensierter Milch ausgeführten Versuche bestätigen, daß der Eiweißfehler mit zunehmender Eiweißkonzentration wächst, mit zunehmender Wasserstoffion-Konzentration dagegen abnimmt.

5. Abhängigkeit des Elektrodenpotentials vom Saccharosegehalt der Milch.

Versuchsanordnung: Zu ungezuckerter kondensierter Milch wurde in verschiedener Konzentration reine Saccharose in 50prozentiger wäßriger Lösung zugesetzt und das Elektrodenpotential jeweils gemessen. Die Versuchsergebnisse finden sich in Tabelle 10. Die verwendete Saccharose wurde in folgender Weise gereinigt:[1])

500 g käufliche Saccharose wurden auf dem Wasserbad bei 65 Grad binnen 1 Stunde zu einer Lösung von etwa 70 % gelöst. Dem Wasser wurde auf 1 Liter 170 mg Soda zugesetzt, sodaß es auf CaO berechnet 0,003 Alkalität zeigte. Die heiße Lösung wurde über Filtrierpapier abgenutscht und abgekühlt. Dann wurden in kleinen Anteilen auf 1 Teil der Lösung 1,5 Teile reiner Alkohol zugesetzt, sodaß sich der amorph ausfallende Zucker immer wieder auflöste. Nunmehr wurde die übersättigte alkalische Lösung auf einer kleinen Nutsche vorsichtig abgesaugt und das Filtrat zur Kristallisation gestellt. Es schieden sich allmählich sehr feine Kristalle ab, die mit heißem, absolutem Alkohol gewaschen, scharf abgesaugt und getrocknet wurden.

Aus der Tabelle 10 ist ersichtlich, daß Saccharosekonzentrationen bis zu 32 % praktisch keine Veränderung des Elektrodenpotentials und somit der Wasserstoffion-Konzentration hervorrufen.

6. Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Meßzeit.

Es wurde beobachtet, daß das Chinhydron-Kondensmilchgemisch unabhängig von der Konzentration der Milch bereits nach kurzer Zeit seine ursprünglich graugrüne Farbe über schmutzigbraun nach braun und braunrot änderte. Es scheint, daß diese Farbänderung darauf zurückzuführen ist, daß das Chinhydron bzw. seine Spaltprodukte mit den Eiweißstoffen der Milch in Reaktion treten und dadurch eine Veränderung des Elektrodenpotentials bedingen. Dies ist in der Tat der Fall. Wie aus den Tabellen 11 bis 15 hervorgeht, tritt nach verschiedenen Meßzeiten ein Potentialgang auf, derart, daß sich der p_H-Wert um 0,10 -0,31 Einheiten nach der alkalischen Seite hin verschiebt. Es findet demnach eine Vergrößerung der Hydroxylion-Konzentration statt, die auf der Bildung basischer Eiweißzersetzungsprodukte beruhen dürfte. Gestützt wird diese Anschauung dadurch, daß die Veränderung des Potentials erst bei der Verfärbung eintritt und daß verdorbene Milch einen stärkeren Potentialgang nach der alkalischen Seite hin zeigt als unverdorbene. Die Tabellen 11 bis 15 veranschaulichen den Gang des Potentials, den ungezuckerte bzw. gezuckerte kondensierte Milch nach verschiedenen Meßzeiten aufweisen, die Tabellen 16 und 17 den Potentialgang ungezuckerter kondensierter Milch mit nachträglichem Zusatz von Saccharose. Die in den Tabellen 14 und 15 aufgeführten Präparate IV, V und VI stellen stark verdorbene Milchproben verschiedenen Ursprungs dar; ihr unverhältnismäßig stärkerer Gang des Potentials in Abhängigkeit der Meßzeit ist unverkennbar.

[1]) Vergl. hierzu A. Kraisy, Ztschr. f. Zuckerindustrie **71**, 785 (1921).

Tabelle 10.

Abhängigkeit des Elektrodenpotentials vom Saccharosegehalt der Milch.

Zusammensetzung der Meßflüssigkeit				
Milch ccm	50%ige Saccharoselösung ccm	Zuckergehalt %	M. V.	pH
1	2	3	4	5
10	0	0	101	6,07
20	1	2	101,5	6,06
10	2	8	102,5	6,04
10	5	16	102	6,05
10	10	25	102	6,05
10	20	32	101,5	6,06

Tabelle 11.

Aenderung des Elektrodenpotentials von ungezuckerter kondensierter Milch nach verschiedenen Meßzeiten.

Zeit, nach der das Potential gemessen wurde, in Minuten	Präparat I		Präparat II	
	M. V.	pH	M. V.	pH
1	2	3	2a	3a
0	100,0	6,09	104	6,02
5	100,0	6,09	103	6,04
10	100,0	6,09	102,5	6,04
20	99,5	6,10	102,5	6,04
35	99,0	6,11	100,5	6,08
50	98,9	6,11	100	6,09
65	98,5	6,12	99	6,11
80	97,8	6,13	98	6,12
110	97,0	6,14	97,0	6,14
170	95,5	6,17	96,0	6,16
230	94,7	6,18	95,0	6,18
290	93,9	6,19	94,0	6,19

Tabelle 12.

Zeit, nach der das Potential gemessen wurde, in Minuten	Präparat III		Präparat IV	
	M. V.	pH	M. V.	pH
1	2	3	2a	3a
0	98,5	6.11	92,0	6,23
5	98,5	6,11	91,0	6,25
10	98,5	6,11	91,0	6,25
20	98,0	6,12	91,0	6,25
35	96,0	6,16	89,0	6,28
50	95,0	6,18	88,0	6,29
65	95,0	6,18	87,5	6,30
80	94,0	6,19	87,5	6,30
110	93,2	6,20	87,0	6,31
170	92,0	6,23	83,0	6,38
230	91,0	6,25	81,0	6,42
290	89,5	6,27	81,0	6,42

Tabelle 13.

Aenderung des Elektrodenpotentials von gezuckerter kondensierter Milch[1] nach verschiedenen Meßzeiten.

Zeit, nach der das Potential gemessen wurde, in Minuten	Präparat I		Präparat II	
	M. V.	pH	M. V.	pH
1	2	3	2a	3a
0	77	6,49	75,5	6,48
5	77	6,49	77,5	6,48
10	77	6,49	77,5	6,48
20	77	6,49	77,5	6,48
35	76,5	6,49	77	6,49
50	76	6,50	76	6,50
65	75,5	6,51	75	6,52
80	74,5	6,53	74	6,54
110	73,5	6,55	73,5	6,55
170	72,0	6,57	71,5	6,58
230	71	6,59	70,5	6,59
290	70	6,60	69,5	6,61

[1]) Die kondensierte Milch wurde mit destilliertem Wasser verdünnt im Verhältnis 1 : 1.

Tabelle 14.

Zeit, nach der das Potential gemessen wurde, in Minuten	Präparat III		Präparat IV	
	M. V.	pH	M. V.	pH
1	2	3	2a	3a
0	79,5	6,44	70	6,60
5	79,5	6,44	70	6,60
10	79,5	6,44	68,5	6,63
20	79,5	6,44	67	6,66
35	79	6,45	65	6,69
50	78	6,47	63,5	6,72
65	77	6,49	62	6,74
80	76,5	6,50	60,5	6,77
110	75,5	6,51	59,5	6,79
170	74,5	6,53	58,0	6,81
230	73	6,54	56,5	6,84
290	72	6,57	55,5	6,86

Tabelle 15.

Zeit, nach der das Potential gemessen wurde, in Minuten	Präparat V		Präparat VI	
	M. V.	pH	M. V.	pH
1	2	3	2a	3a
0	84,5	6,35	88	6,29
5	84,5	6,35	88	6,29
10	84,5	6,35	88	6,29
20	84	6,36	87,5	6,30
35	83,5	6,37	86,5	6,32
50	82	6,40	82	6,40
65	80,5	6,42	80	6,43
80	79,5	6,44	79	6,45
110	78,5	6,46	75	6,52
170	75,5	6,51	72	6,57
230	75	6,52	68	6,64
290	74	6,54	65	6,70

Tabelle 16.

Aenderung des Elektrodenpotentials von ungezuckerter kondensierter Milch mit nachträglichem Zusatz von Saccharose nach verschiedenen Meßzeiten.

Präparat I

Zeit, nach der das Potential gemessen wurde, in Minuten	Menge der zugesetzten Saccharose %	M. V.	p_H
1	2	3	4
0	2	96	6,16
5	2	96	6,16
10	2	96	6,16
20	2	95,5	6,17
35	2	95	6,18
50	2	94,5	6,19
65	2	93,5	6,20
80	2	93	6.21
110	2	92,5	6,22
170	2	91	6,25
230	2	90	6,26
290	2	88	6,29
0	16	97	6,14
5	16	97	6,14
10	16	97	6,14
20	16	96,5	6,15
35	16	96,5	6,15
50	16	95,5	6,17
65	16	94,5	6,18
80	16	94,5	6,18
110	16	94	6,19
170	16	92,5	6,22
230	16	91,5	6,24
290	16	87	6,30
0	33	95	6,17
5	33	95	6,17
10	33	94,5	6,18
20	33	93,5	6,20
35	33	93	6,21
50	33	92,5	6,22
65	33	92	6,23
80	33	91,5	6,24
110	33	91	6,25
170	33	90,5	6,26
230	33	89,5	6,27
290	33	88,5	6,28

Tabelle 17.

Aenderung des Elektrodenpotentials von ungezuckerter kondensierter Milch mit nachträglichem Zusatz von Saccharose nach verschiedenen Meßzeiten.

Präparat II

Zeit, nach der das Potential gemessen wurde, in Minuten	Menge der zugesetzten Saccharose %	M. V.	pH
1	2	3	4
0	2	98,5	6,11
5	2	98,5	6,11
10	2	98,5	6,11
20	2	97,5	6,13
35	2	96,5	6,15
50	2	96	6,16
65	2	95	6,18
80	2	94	6,19
110	2	93	6,21
170	2	91,5	6,24
230	2	89	6,27
290	2	88,5	6,28
0	16	98	6,12
5	16	98	6,12
10	16	97,5	6,13
20	16	97	6,14
35	16	97	6,14
50	16	95	6.18
65	16	94,5	6,19
80	16	93,5	6,20
110	16	93,5	6,20
170	16	92	6,23
230	16	90	6,26
290	16	89	6,27
0	33	92,5	6,22
5	33	92,5	6,22
10	33	92,5	6,22
20	33	92,5	6,22
35	33	92	6,23
50	33	92	6,23
65	33	91,5	6,24
80	33	91	6,25
110	33	90	6,26
170	33	89,5	6,27
230	33	88,5	6,28
290	33	82	6,40

III. Pufferung und Pufferungskapazität der Milch und ihrer Dauererzeugnisse; ihre Bedeutung für die Beurteilung der Milch.

1. Allgemeines.

Untersuchungen über die Pufferung, d. h. über die Veränderlichkeit der Wasserstoffion-Konzentration, haben vor allem Bedeutung für die Beurteilung des Verhaltens von praktisch wichtigen Systemen gegenüber reaktionsändernden Einflüssen. Es sei hingewiesen auf die Bildung oder das Verschwinden von Säure bei enzymatischen Prozessen, z. B. beim

Tabelle 18.

Titration von ungezuckerter kondensierter Milch.

	1.		2.	
ccm n/10 HCl	M. V.	pH	M. V.	pH
0	96,5	6,15	98	6,12
0,2	101	6,07	101	6,07
0,4	104,5	6,01	103,5	6,05
0,6	108,5	5,94	106	5,98
0,8	112	5,88	109	5,94
1,0	115	5,83	112	5,88
1,5	122	5,71	118	5,78
2,0	130	5,57	124,5	5,67
2,5	139	5,42	130	5,57
3,0	148	5,26	138	5,43
3,5	153	5,17	145	5,32
4,0	158	5,09	151	5,21
5,0	168	4,92	161	5,04
10,0	199	4,39	191	4,52
ccm n/10 NaOH	M. V.	pH	M. V.	pH
0	96,5	6,15	100	6,09
0,5	89,0	6,28	95	6,18
1,0	75,0	6,52	89	6,27
1,5	62,0	6,74	77	6,49
2,0	52,0	6,91	62	6,74
2,5	38,0	7,16	47,5	6,99
3,0	21,0	7,45	38,5	7,15
3,5	2,5	7,76	23,5	7,41
			14,0	7,51
			0	7,81

Erläuterung: 1. Handelsprodukt „Milchmädchen.
2. Handelsprodukt „Alpursa".

Fortsetzung der Tabelle 18.

	3.		4.	
ccm n/10 HCl	M. V.	pH	M. V.	pH
0	89	6,27	105,5	5,99
0,5	95	6,17	109,5	5,93
1,0	105,5	5,99	117,5	5,79
1,5	114,5	5,84	125.0	5,66
2,0	123,5	5,69	134,5	5,49
2,5	130,5	5,56	143,0	5,35
3,0	137,5	5,44	149,0	5,24
3,5	144,5	5,32	154,5	5,15
4,0	150,0	5,23	160,0	5,06
5,0	160,5	5,05	167,0	4,94
6,0	170,5	4,87	175,0	4,81
7,0	177,0	4,77	182,0	4,68
ccm n/10 NaOH	M. V.	pH	M. V.	pH
0	89	6,27	105,5	5,99
0,5	76	6,50	95	6,18
1,0	66	6,67	85	6,35
1,5	52,5	6,90	74	6,54
2,0	36	7,19	63	6,73
2,5	19,5	7,48	52,5	6,90
3,0	2,5	7,70	40	7,12
			26	7,36
			12	7,60
			0	7,81

Erläuterung: 3. Handelsprodukt d. „Schweriner Zentralmolkerei".
4. Handelsprodukt „Libby".

Bierbrauen, bei der Gärung des Brotteiges, bei der Hefezucht, beim Säureabbau des Weines, bei den Vorgängen im pflanzlichen und tierischen Organismus. Wenn bei diesen Vorgängen Säure gebildet oder verbraucht wird, ändert sich die Wasserstoffion-Konzentration und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit in dem betreffenden System.

Einen anschaulichen Ueberblick über die Veränderlichkeit der Wasserstoffion-Konzentration komplizierter Systeme geben die in neuerer Zeit vielfach angewendeten Titrationskurven, die man erhält, wenn man in einem rechtwinkeligen Koordinatensystem als Ordinate den Wasserstoffexponenten pH und als Abszisse, die zu 1 l der Lösung zugegebene Menge Lauge in Aequivalenten aufträgt. Die Titrationskurven geben nicht nur unmittelbare Auskunft über die Aenderung der Wasserstoffion-Konzentration nach Zusatz von Lauge oder Säure, sondern man kann ganz allgemein das Verhalten eines Systems gegenüber reaktionsändernden Einflüssen aus dem Verlauf der Kurve ableiten. Viele in der Natur vorkommende Systeme, wie z. B. die Milch und der Wein, die ein Säuregemisch sehr verwickelter Zusammensetzung darstellen, geben Titrationskurven, die zwischen zwei „pH-Sprüngen" annähernd geradlinig verlaufen, was darauf zurückzuführen ist, daß in diesen Systemen etwa äquivalente Mengen von Säuren mit jeweils wenig voneinander verschiedenen Dissoziationskonstanten vorliegen. Solche Titrationskurven lassen sich durch folgende Angaben weitgehend charakterisieren:

Tabelle 19.

Titration des Calciumchloridserums aus ungezuckerter kondensierter Milch.

	1.		2.	
ccm n/10 HCl	M. V.	pH	M. V.	pH
0	154	5,16	150	5,23
0,2	179	4,73	175	4,80
0,4	193,5	4,48	189	4,55
0,6	204	4,30	198	4,40
0,8	213	4,15	207	4,25
1,0	222	3,99	216	4,09
1,2	229,5	3,86	222,5	3,98
1,4	236,5	3,74	230	3,85
1,6	243,5	3,62	237	3,73
1,8	251	3,49	244	3,61
2,0	258,5	3,36	251	3,49
2,5	277	3,04	267	3,22
3,0	296	2,71	285	2,91
3,5	309	2,49	304	2,58
4,0	321	2,29	316	2,37
ccm n/10 NaOH	M. V.	pH	M. V.	pH
0	154	5,16	150	5,23
0,2	141	5,38	138	5,43
0,4	125	5,66	127	5,62
0,6	114	5,85	121	5,72
0,8	106	5,98	116,5	5,80
1,0	97	6,14	110,5	5,91
1,2	87	6,31	105	6,00
1,4	68	6,64	99,5	6,10
1,6	51	6,93	93	6,21
1,8	5	7.72	83	6,38
			69	6,62
			46,5	7,0
			10	7,64

Erläuterung: 1. Handelsprodukt „Milchmädchen".
2. Handelsprodukt „Alpursa".

1. Die Wasserstoffion-Konzentration der Ausgangslösung,
2. die Neigung des annähernd gradlinig verlaufenden Kurvenstückes,
3. die Grenzen des angenähert gradlinigen Verlaufes (Pufferungszone).

Als Maß für die Neigung der Kurve benutzt man die sogen. Pufferungskapazität[1]). Es ist dies diejenige Anzahl von Aequivalenten einer

[1]) Vgl. hierzu auch R. Willstätter u. E. Waldschmidt-Leitz, B. **54,** 2988 (1921). Vgl. L. J. Henderson, Amer. Journ. Physiol. **21,** 169 (1908); Ergebnisse der Physiologie **8,** 254 (1908). — M. Koppel u. K. Spiro, Biochem Ztschr. **65,** 409 (1914). — L. Michaelis, Die Wasserstoffion-Konzentration I. 2. Aufl. Berlin 1922, S. 89. — D. D. van Slyke, Journal of Biological Chemistry **52,** 525 (1922); vgl. auch J. M. Kolthoff, Der Gebrauch der Farbenindikatoren. 2. Aufl. Berlin 1923, S. 23. K. Täufel und C. Wagner, Ztschr. angew. Chem. Bd. 40, 133 (1927).

Fortsetzung der Tabelle 19.

	3.		4.	
ccm n/10 HCl	M. V.	pH	M. V.	pH
0	147,5	5,21	160	5,06
0,2	160	5,06	169	4,90
0,4	169	4,90	178,5	4,74
0,6	180,5	4,70	186	4,61
0,8	188	4,57	194	4,47
1,0	195,5	4,45	200	4,37
1,2	201,5	4,34	205	4,28
1,4	207,5	4,24	211	4,18
1,6	212	4,16	215,5	4,10
1,8	217	4,08	220	4,02
2,0	221,5	4,00	224	3,95
2,2	226	3,92	228,5	3,88
2,4	230	3,85	233	3,80
3,0	242	3,64	245	3,60

ccm n/10 NaOH	M. V.	pH	M. V.	pH
0	148	5,26	159,5	5,07
0,2	136,5	5,46	151	5,12
0,4	125,5	5,65	135	5,48
0,6	117,5	5,79	125	5,66
0,8	101,5	6,06	118	5,78
1,0	96,5	6,15	113	5,87
1,2	80,5	6,42	109	5,94
1,4	55,0	6,86	103	6,04
1,6	21	7,55	99	6.11
			92	6,23
			81	6,42
			67,5	6,55
			42	7,09
			6,5	7,69

Erläuterung: 3. Handelsprodukt d. „Schweriner Zentralmolkerei".
4. Handelsprodukt „Libby".

starken Lauge, die erforderlich ist, um den Wasserstoffexponenten von 1 Liter der betreffenden Lösung um eine Einheit zu erhöhen. Bei nicht gradlinigem Verlauf ist statt des Differenzenquotienten der Differentialquotient zu setzen. Für die Praxis ist die Ermittlung der Pufferungskapazität nun gerade dann von besonderem Interesse, wenn die Titrationskurve annähernd gradlinig verläuft. Bei der praktischen Durchführung dieser Aufgabe sind folgende Möglichkeiten gegeben:

1. Man bestimmt den Wasserstoffexponenten des ursprünglichen Systems (pH_0). Sodann setzt man eine bestimmte Menge starker Lauge[1]) zu

[1]) Anstelle von starker Lauge kann auch mit starker Säure titriert werden; dabei ist die angewandte Menge Säure als negativer Laugenzusatz in den Formeln zu rechnen.

Tabelle 20.

Titration von Frischmilch.

	1.		2.		3.	
ccm n/10 HCl	M. V.	p_H	M. V.	p_H	M. V.	p_H
0	71	6,58	71,5	6,57	71,5	6,58
0,2	81,5	6,41	78,0	6,47	79,5	6,44
0,4	86,0	6,33	82,0	6,39	87,5	6,30
0,6	92,0	6,23	90,0	6,26	94,0	6,19
0,8	98,5	6,11	96,5	6.15	101,0	6,07
1,0	105,0	6,00	103,5	6,03	107,0	5,96
1,2	111,5	5,89	108,0	5,95	113,0	5,87
1,4	117,5	5,79	115,0	5,83	119,0	5,76
1,6	123,0	5,70	118,5	5,77	124,5	5,67
1,8	127,0	5,62	123,0	5,69	130,0	5,57
2,0	133,0	5,52	129,5	5.58	135,0	5,49
3,0	150,0	5,23	153,5	5,17	154,0	5,16
3,5	160,0	5,06	153,0	5,17	162,5	5,01
4,0	167,5	4,93	165,0	4,97	171,0	4,87
ccm n/10 NaOH	M. V.	p_H	M. V.	p_H	M. V.	p_H
0	70,5	6,59	71,5	6,58	71,5	6,58
0,2	62,5	6,73	62,0	6,74	62,5	6,73
0,4	55,0	6,86	54,5	6,86	53,5	6,89
0,6	45,0	7,04	45,5	7,03	45,0	7,04
0,8	35,5	7,18	36,0	7,19	36,0	7,19
1,0	26,5	7,35	26,0	7,36	25,0	7,38
1,2	16,0	7,53	17,0	7,51	14,0	7,57
1,4	4.5	7,73	8,0	7,76	2,0	7,77

Erläuterung: 1., 2., 3. bedeuten 3 Proben frische Kuhmilch.

(B Aequivalente pro Liter) und mißt wiederum den Wasserstoffexponenten (p_{H^1}). Die Pufferungskapazität ist dann gleich:

$$\pi = \frac{B}{p_{H^1} - p_{H^0}} \qquad (1)$$

2. Man bestimmt den Wasserstoffexponenten des ursprünglichen Systems (p_{H^0}). Sodann titriert man mit starker Lauge bis zu einem geeigneten Wasserstoffexponenten (p_{H^1}). Der Verbrauch an Lauge betrage B Aequivalente pro Liter. Es ist dann wiederum:

$$\pi = \frac{B}{p_{H^1} - p_{H^0}} \qquad (2)$$

3. Ein angenähertes Maß für die Pufferung stellt auch die Titrationsacidität schlechthin dar, falls die Differenz (p_{H^1} p_{H^0}) für die zu untersuchenden Systeme näherungsweise konstant gesetzt werden kann, d. h. wenn die Wasserstoffexponenten p_{H^0} der ursprünglichen Systeme

Tabelle 21.

Titration von Calciumchloridserum aus Frischmilch.

	1.		2.		3.	
ccm n/10 HCl	M. V.	p_H	M. V.	p_H	M. V.	p_H
0	106,0	5,98	110,0	5,92	104,5	6,00
0,2	130,0	5,57	137,5	5,44	124,0	5,68
0,4	154,0	5,16	160,5	5,05	149,0	5,25
0,6	168,0	4,92	176,5	4,86	168,0	4,92
0,8	180,5	4,70	188,5	4,56	179,5	4,70
1,0	191,0	4,52	198,5	4,39	190,0	4,54
1,2	199,5	4,38	207,0	4,25	200,0	4,37
1,4	207,0	4,24	216,5	4,08	208,5	4,22
1,6	214,0	4,13	224,5	3,94	217,0	4,08
1,8	221,0	4,01	233,0	3,80	226,0	3,92
2,0	229,0	3,87	242,0	3,64	234,0	3,78
2,5	248,0	3,54	268,0	3,20	256,5	3,39
3,0	268,0	3,20	290,0	2,82	280,0	2,99
3,5	290,0	2,77	309,0	2,49	300,0	2,65
4,0	307,0	2,52	321,0	2,29	315,0	2,39
ccm n/10 NaOH	M. V.	p_H	M. V.	p_H	M. V.	p_H
0	106,0	5,98	109,5	5,93	104,5	6,00
0,2	89,0	6,28	85,0	6,34	82,5	6,39
0,4	80,0	6,43	68,5	6,63	68,5	6,63
0,6	65,0	6,69	57,0	6,83	57,0	6,83
0,8	53,5	6,89	43,0	7,07	44,0	7,03
1,0	37,0	7,18	24,5	7,39	26,0	7,36
1,2	20,5	7,46	2,5	7,76	1,0	7,79
1,4	0	7,81				

Erläuterung: 1., 2., 3. bedeuten die Calciumchloridseren, die aus den entsprechenden 3 Proben der frischen Kuhmilch hergestellt wurden.

nur unbedeutend um einen Mittelwert schwanken. Die Titrationsacidität stellt sodann um so eher ein Maß für die Pufferung des Systems dar, je größer die Differenz $(p_{H^1} - p_{H^0})$ ist.

4. Man titriert das System einerseits mit starker Lauge bis zu einem geeigneten Wasserstoffexponenten p_{H^1} (Verbrauch: B Aequivalente pro Liter), andererseits mit starker Säure bis zu einem passenden Wasserstoffexponenten p_{H^2} (Verbrauch: S Aequivalente pro Liter). Die Pufferungskapazität ist sodann gegeben zu:

$$\pi = \frac{B + S}{p_{H^1} \; p_{H^2}} \qquad (3)$$

Tabelle 22.

Titration von Labserum aus Frischmilch.

	1.		2.		3.	
ccm n/10 HCl	M. V.	p_H	M. V.	p_H	M. V.	p_H
0	76,0	6,50	74,0	6,54	76,0	6,50
0,2	82,5	6,39	85,5	6,34	88,0	6,29
0,4	100,0	6,09	99,5	6,10	114,0	5,85
0,6	111,5	5,89	115,0	5,83	118,0	5,78
0,8	129,0	5,59	132,0	5,54	134,5	5,49
1,0	141,5	5,38	148,0	5,26	148,0	5,26
1,2	155,0	5,14	159,5	5,07	160,5	5,07
1,4	170,0	4,88	170,0	4,88	170,5	4,87
1,6	180,0	4,71	179,5	4,72	179,0	4,73
1,8	188,0	4,57	187,0	4,59	187,0	4,59
2,0	196,0	4,44	194,0	4,47	193,0	4,49
2,5	213,0	4,15	211,5	4,17	209,0	4,22
3,0	232,0	3,82	230,0	3,85	224,5	3,93
3,5	253,0	3,46	247,5	3,55	242,0	3,64
4,0	269,0	3,18	267,0	3,21	260,0	3,33

ccm n/10 NaOH	M. V.	p_H	M. V.	p_H	M. V.	p_H
0	76,0	6,50	74,0	6,54	76,0	6,50
0,2	61,5	6,75	61,5	6,75	61,0	6,76
0,4	48,5	6,97	50,0	6,95	49,0	6,97
0,6	35,0	7,21	35,0	7,21	35,5	7,18
0,8	20,0	7,46	20,0	7,46	21,0	7,41
1,0	2,0	7,77	5,0	7,72	4,5	7,74

Erläuterung: 1., 2., 3. bedeuten die Labseren, die aus den entsprechenden 3 Proben der frischen Kuhmilch hergestellt wurden.

Wegen des gradlinigen Kurvenverlaufes kann weiterhin aus diesen beiden Titrationsdaten der Wasserstoffexponent p_{H0} des ursprünglichen Systems berechnet werden. Es ergibt sich:

$$p_{H0} = \frac{B p_{H2} + S p_{H1}}{B + S} \qquad (4)$$

2. Experimentelles.

a) Für die potentiometrische Titration wurde ebenso wie für die p_H-Messungen ein Titriergefäß benützt, wie es in Figur 1 veranschaulicht ist.

Es bestand aus einem Glaskolben von 100 ccm Fassungsvermögen, dessen unteres Ende eine Vertiefung enthielt. In diese tauchte als Elektrode ein in eine Glasröhre eingeschmolzenes Platinblech ein, das in Kontakt mit einem Kupferdraht stand. An das untere Ende der Glasröhre wurden 3 kleine Glasfüße angeschmolzen, um eine Berührung des

Platinbleches mit der Gefäßwand zu vermeiden. Seitlich befanden sich an dem Elektrodengefäß 2 Oeffnungen, deren eine für die Tropfspitze der Titrierbürette bestimmt war und durch deren andere ein Glasheber zur Herstellung der leitenden Verbindung mit der Ableitungselektrode eintauchte. Der Glasheber wurde mit Kaliumchlorid-Agarlösung gefüllt. Der Agarheber, der bei jedem Wechsel der Versuchsflüssigkeit neu beschickt wurde, wurde zur Vermeidung von Kontaktfehlern mit einem Glasstopfen versehen, derart, daß sich durch Drücken dieses Glasstopfens die Agarmasse in den Heber verschieben ließ. Zur Ausschaltung des Diffusionspotentials zwischen der Versuchslösung und der als Gegenelektrode dienenden Kalomelelektrode wurde gesättigte Kaliumchloridlösung verwendet. Die ganze Kette (vgl. Fig. 1) wurde wegen der Temperaturempfindlichkeit der Elektrode in einem Wasserthermostaten (20 ± 0,05°) eingetaucht.

b) Die Vergleichsmessungen wurden mittels der Platin-Wasserstoffelektrode ausgeführt. Die gewöhnliche Form des Elektrodengefäßes erwies sich als unzweckmäßig, da beim Durchleiten des Gases insbesondere bei Dauermilchpräparaten starke Blasenentwicklung eintrat, wodurch der größte Teil der Flüssigkeit aus dem Elektrodengefäß herausgerissen wurde. Es wurde deshalb die U-Elektrode nach L. Michaelis verwendet.

Der zur Sättigung der Platinelektrode verwendete Wasserstoff wurde mit Kaliumpermanganat-, mit alkalischer Pyrogallol-, alkalischer Bleiazetatlösung und mit Sublimatlösung gereinigt.

c) Die elektromotorische Kraft wurde nach dem Kompensationsverfahren von Dubois-Reymond gemessen. Als Stromquelle diente ein Bleiakkumulator, als Vergleichsmaß ein internationales Weston'sches Element, als Meßdraht eine Wheatston'sche Brücke, als Nullinstrument ein Lippmann'sches Kapillarelektrometer mit Mikroskopablesung und Beleuchtung durch ein 2-Volt-Glühlämpchen. Dem Schaltungsschema lag die von H. Lüers zusammengestellte verbesserte Apparatur zu Grunde, die von der Firma F. & M. Lautenschläger, München, hergestellt wird. vgl. Fig. 2.

Die Berechnung der Wasserstoffion-Konzentration mittels der Chinhydronelektrode bzw. der Wasserstoffelektrode wurde folgendermaßen ausgeführt:

1. Chinhydronelektrode.

a) Bezugselektrode nach Veibel ($p_H = 2{,}03$).

Der Wasserstoffexponent der zu messenden Flüssigkeit ergibt sich auf Grund der Formel:

$$p_H = 2{,}03 + \frac{\pi}{t},$$

wobei π das gemessene Potential in Millivolt und t ein Umrechnungsfaktor ist, der folgende Werte hat:

$$18° = 57{,}7;\quad 20° = 58{,}1;\quad 37° = 61{,}45.$$

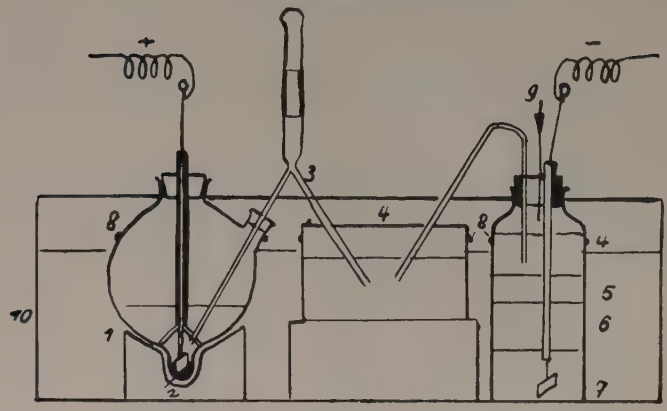
b) Gesättigte Kalomelelektrode als Bezugselektrode.

Der Wasserstoffexponent der zu messenden Flüssigkeit wird berechnet nach der Formel:

$$p_H = 8 - \frac{\pi\ \text{Ch.}}{t},$$

wobei π Ch. das Potential der Chinhydronelektrode gegen die gesättigte Kalomelelektrode in Millivolt, t einen Umrechnungsfaktor, der die-

Figur 1. **Anordnung der Kette.**



Erläuterung:

1 = Versuchsflüssigkeit.
2 = Chinhydron.
3 = Agarheber.
4 = Kaliumchloridlösung gesättigt.
5 = Kaliumchloridkristalle.
6 = Kalomel.
7 = Quecksilber.
8 = Wachsringe.
9 = Ansaugvorrichtung.
10 = Wasserbad.

selben Werte besitzt wie unter a) und 8 ein additives Glied bedeutet, das folgende Werte hat:

$18^\circ = 7{,}870$ $20^\circ = 7{,}815$ $22^\circ = 7{,}785$
$19^\circ = 7{,}843$ $21^\circ = 7{,}785$

2. Wasserstoffelektrode.

Das Potential der Wasserstoffelektrode ergibt sich als Differenz aus der gemessenen Millivoltzahl und der Millivoltzahl der Kalomelelektrode, die für $20^\circ = 250{,}3$ Millivolt beträgt. Die Berechnung des Wasserstoffexponenten der zu messenden Flüssigkeit erfolgt nach der Formel:

$$p_H = \frac{\pi}{t},$$

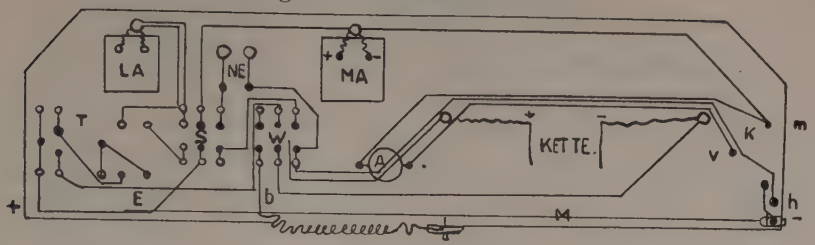
wobei t folgende Werte hat:

$15^\circ = 57{,}1$ $20^\circ = 58{,}1$
$18^\circ = 57{,}7$ $37^\circ = 61{,}45.$

Die Berechnung des Wasserstoffexponenten kann vermieden werden, wenn man die p_H-Skala von H. Hock benützt, aus der unmittelbar die p_H-Werte abgelesen werden können, was besonders für Serienmessungen einen Vorteil bedeutet.

Zur Prüfung der Kette wurde der von L. Michaelis empfohlene Standardpuffer benützt, der aus 50 ccm n/1 NaOH, 100 ccm n/1 CH_3COOH und 350 ccm dest. Wasser besteht und eine Wasserstoffion-Konzentration von $p_H = 4{,}62$ besizt.

Figur 2. **Schaltschema.**



Erläuterung:

LA = Lichtakkumulator.	M = Meßbrücke.
MA = Meßakkumulator.	A = Abgleichwiderstand.
NE = Normalelement.	b = Kontaktblech.
T = Taster.	h = Kontakthebel.
E = Kapillarelektrometer.	v und m = Klemmen.
S = Ausschalter.	k = Kontaktstreifen.
W = Wechselschalter.	

Für die potentiometrischen Titrationen wurden je 10 ccm der zu titrierenden Flüssigkeiten in das Elektrodengefäß pipettiert und mit n/10 Salzsäure bzw. n/10 karbonatfreier Natronlauge[1]) titriert. In Casein-haltigen Lösungen wurde meist nur bis zum Gerinnungspunkt des Eiweißes titriert, um Einschlüsse von Milchsalzen zu vermeiden. Nach der alkalischen Seite hin konnte im allgemeinen bis zu einem Wasserstoffexponenten von $p_H = 7{,}8$ titriert werden. In eiweißhaltigen Lösungen muß allerdings bereits im schwach sauren Gebiet mit kleinen Fehlern gerechnet werden, die in einem etwas zu schwachen Anstieg des äußerten Stückes der Titrationskurven zum Ausdruck kommen. Sämtliche Titrationen wurden doppelt ausgeführt und in allen Fällen gute Uebereinstimmung gefunden.

3. Titrationskurven der Milch und einiger Milchpräparate sowie ihre Diskussion.

Die potentiometrischen Titrationen erstreckten sich auf:

1. Frischmilch,
2. ungezuckerte kondensierte Milch,
3. Labserum aus Frischmilch,
4. Calciumchloridserum aus Frischmilch.
5. Calciumchloridserum aus ungezuckerter kondensierter Milch.

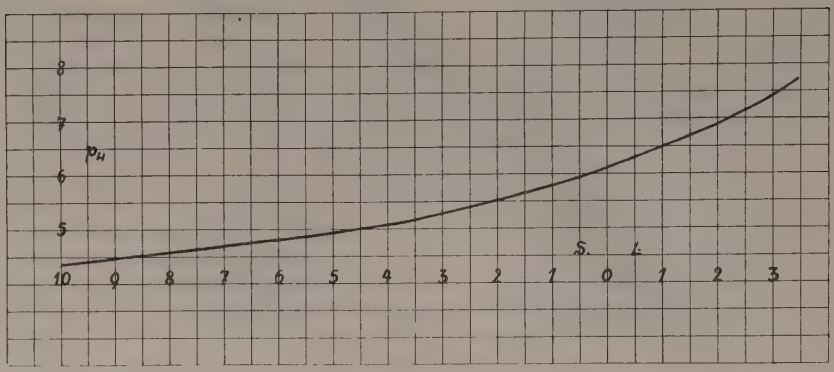
Die zahlenmäßigen Meßergebnisse finden sich in den Tabellen 18 bis 22; eine Auswahl charakteristischer Titrationskurven ist in den Tabellen 23 bis 27 wiedergegeben.

Bei der Betrachtung der Titrationskurven erkennt man zwei prinzipiell verschiedene Typen, die der Frischmilch und der ungezuckerten kondensierten Milch einerseits sowie die der beiden Seren anderseits. Die ersteren sind charakterisiert durch ihren nahezu geradlinigen Verlauf und ihren gleichmäßigen Anstieg nach der alkalischen Seite hin, die letzteren zeichnen

[1]) Ueber das Verfahren zur Darstellung karbonatfreier Natronlauge vgl. R. Dietzel und F. Schlemmer, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chemie **145**, 384 (1925).

Tabelle 23.

Titrationskurve
einer ungezuckerten kondensierten Milch.



sich durch viel stärkeren und unregelmäßigeren Anstieg aus. Bei allen Titrationskurven ist der Anstieg am stärksten bei etwa $p_H = 6$.

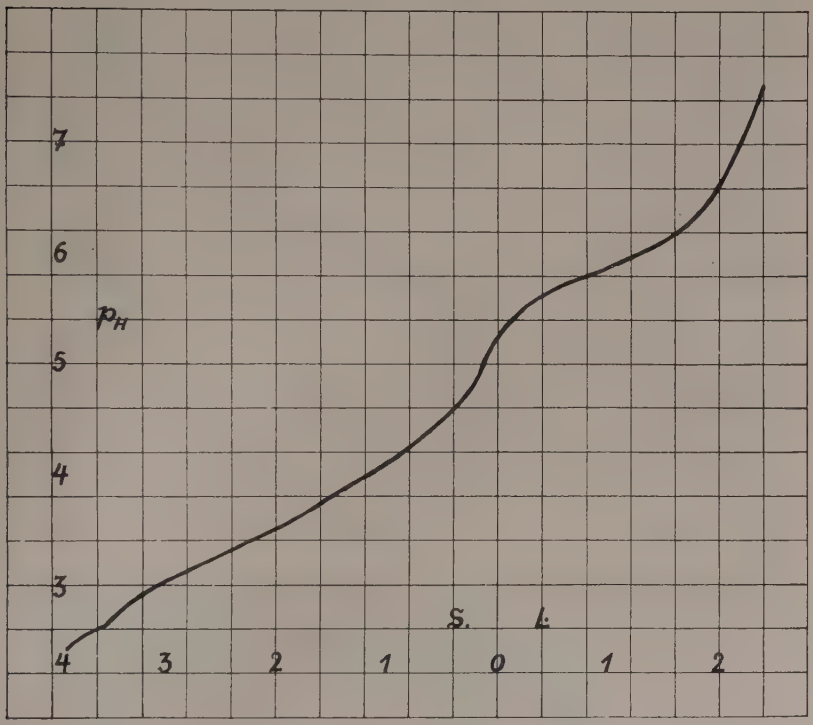
Bei der Titrationskurve der Frischmilch fällt besonders der gleichmäßige Anstieg von der sauren nach der alkalischen Seite hin auf, der auch bei p_{H_0} erhalten bleibt (Tabelle 20). Ferner ist die Neigung des Kurvenstückes von p_{H_0} nach der alkalischen Seite hin stärker als diejenige nach der sauren Seite. Dies besagt, daß die Veränderlichkeit der Wasserstoffion-Konzentration der Milch bei Laugenzusatz größer ist als bei Säurezusatz. Quantitativ kommt diese Erscheinung durch die betreffenden Werte für die Pufferungskapazität zum Ausdruck. Für das alkalische Gebiet beträgt sie $\pi = 0{,}011$, für das saure $\pi = 0{,}024$.

Die Titrationskurve der ungezuckerten kondensierten Milch (Tabelle 23) hat große Aehnlichkeit mit derjenigen der Frischmilch. Sie unterscheidet sich von der letzteren lediglich durch ihre schwächere Neigung gegen die Abszissenachse und den geringeren Wert für p_{H_0}. Die Pufferungskapazität beträgt für das saure Gebiet $\pi = 0{,}056$, für das alkalische $\pi = 0{,}022$, d. h. das 2,00- bzw. das 2,33fache der Pufferungskapazität der Frischmilch. Diese Erscheinung entspricht den Erwartungen, da die Konzentration der Stoffe, die die Pufferung im wesentlichen bedingen (Casein und Milchsalze), in der ungezuckerten kondensierten Milch etwa in demselben Verhältnis vergrößert ist. Der Mehrgehalt an Puffersubstanzen ist auch für die erhöhte Wasserstoffion-Konzentration der ungezuckerten kondensierten Milch gegenüber der Frischmilch verantwortlich zu machen, und man kann daraus schließen, daß die Veränderlichkeit der Wasserstoffion-Konzentration von frischer Kuhmilch, deren Säuregehalt durch nachträgliche Bakterientätigkeit nicht vermehrt, sondern lediglich durch den ursprünglichen Gehalt an Kohlensäure, Zitronensäure, Albumin, Casein und Phosphaten bedingt wird, um so geringer ist, je höher die Wasserstoffion-Konzentration der Milch ist.

Wie schon erwähnt, zeigen die Titrationskurven der Milchseren einen unregelmäßigeren Verlauf als diejenigen der Ausgangsmilch. Die Kurve

Tabelle 24.

Titrationskurve von Calciumchloridserum aus ungezuckerter kondensierter Milch.

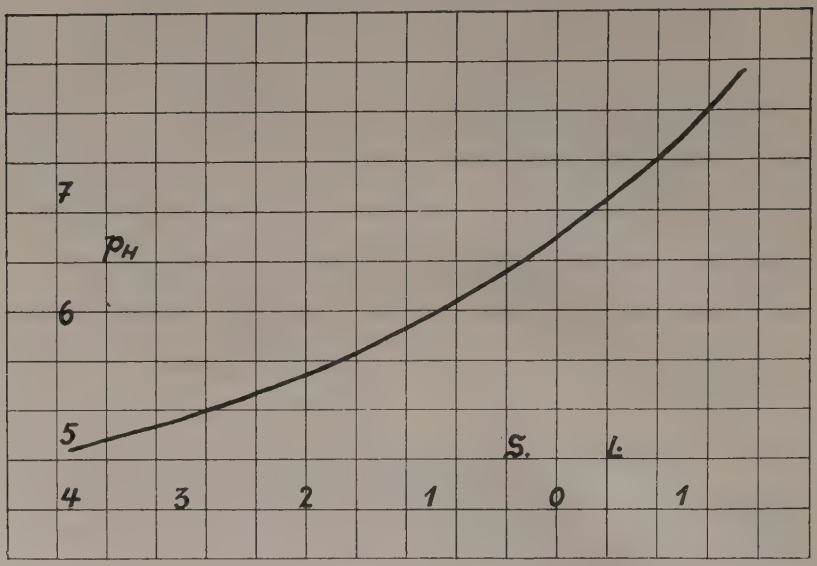


des Labserums (Tabelle 27) besitzt 3 typische Kurvenabschnitte: Zwischen p_H · · 3,2 bis 4,7, p_H = 4,7 bis 6,5 und p_H > 6,5. Die Pufferungskapazitäten für diese 3 Abschnitte betragen etwa π = 0,016; 0,008; 0,007. Da bei der Darstellung des Labserums im wesentlichen nur das Casein entfernt wird, darf man wohl die erhebliche Verminderung der Pufferungskapazität des Labserums gegenüber derjenigen der Milch auf das Fehlen des Caseins zurückführen. Der p_H-Wert des Serums liegt um 0,04 bis 0,08 Einheiten tiefer als der der zugehörigen Frischmilch. Dieser sehr geringe Unterschied hat seine Ursache darin, daß durch den Gerinnungsvorgang das Gleichgewicht zwischen primärem und sekundärem Natrium- bzw. Kaliumphosphat nicht wesentlich gestört wird, wie dies auch von I. Tillmans und W. Obermeier[1]) bei der Entfernung des Eiweißes aus der Milch durch Ultrafiltration beobachtet wurde.

[1]) I. Tillmans und W. Obermeier, loc. cit.

Tabelle 25.

Titrationskurve von Frischmilch.



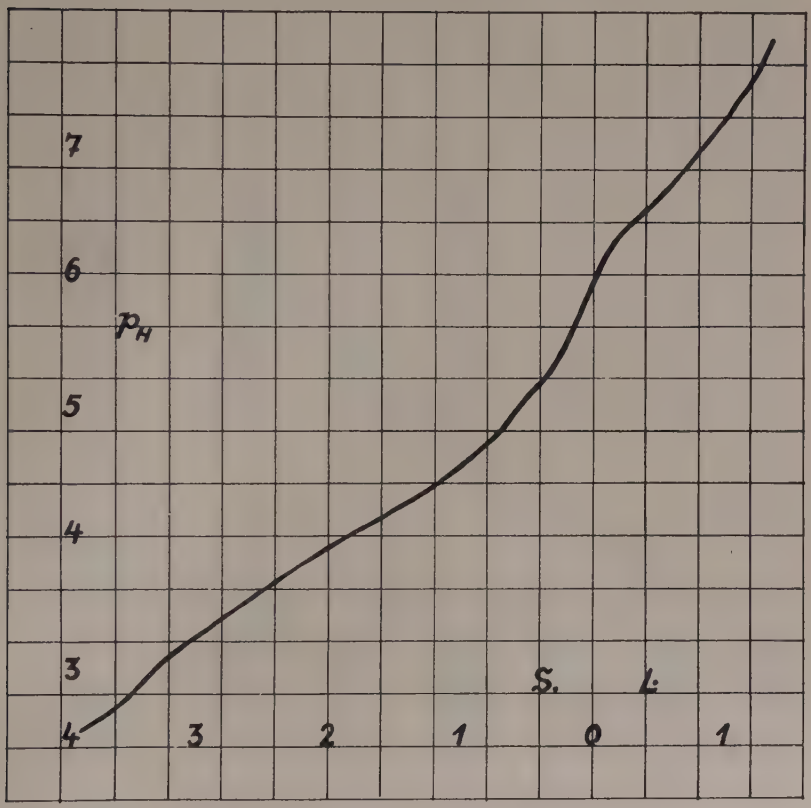
Einen ähnlichen Verlauf wie die Titrationskurve des Labserums haben auch die Kurven der Calciumchloridseren, woraus man schließen kann, daß in beiden Seren die Milchsalze in einem ähnlichen Konzentrationsverhältnis zu einander stehen und daß dem Albumin und Globulin im Labserum nur eine untergeordnete Bedeutung zukommt. Die Titrationskurve des Calciumchloridserums der ungezuckerten kondensierten Milch ist charakteristischer als die des Frischmilchserums. Erstere hat vier deutlich erkennbare, annähernd geradlinig verlaufende Kurvenabschnitte zwischen den Grenzen p_H = 3,0 bis 4,3; 4,3 bis 5,5; 5,5 bis 6,4 und p_H = 6,4. Die Pufferungskapazitäten in diesen Abschnitten betragen π = 0,017; 0,007; 0,018; 0,004.

4. Potentiometrische Titration von saurer und nachträglich mit Natriumbikarbonat neutralisierter Milch.

Es wurden noch Versuche ausgeführt, die einen Einblick in die Veränderung der Aziditätsverhältnisse, insbesondere der Titrationskurven von angesäuerter und nachträglich mit Natriumbikarbonat neutralisierter Milch gewähren sollten. Die direkte Bestimmung der Alkalität gibt keine eindeutige Auskunft, da sie bei Milch verschiedener Herkunft innerhalb weiter Grenzen schwankt. Um einen tieferen Einblick in die Säureeigenschaften so komplizierter Systeme zu gewinnen, wie sie in der Milch vorliegen, ist es notwendig, zunächst die Titrationskurven der Säuren zu studieren.

Tabelle 26.

Titrationskurve von Calciumchloridserum aus Frischmilch.

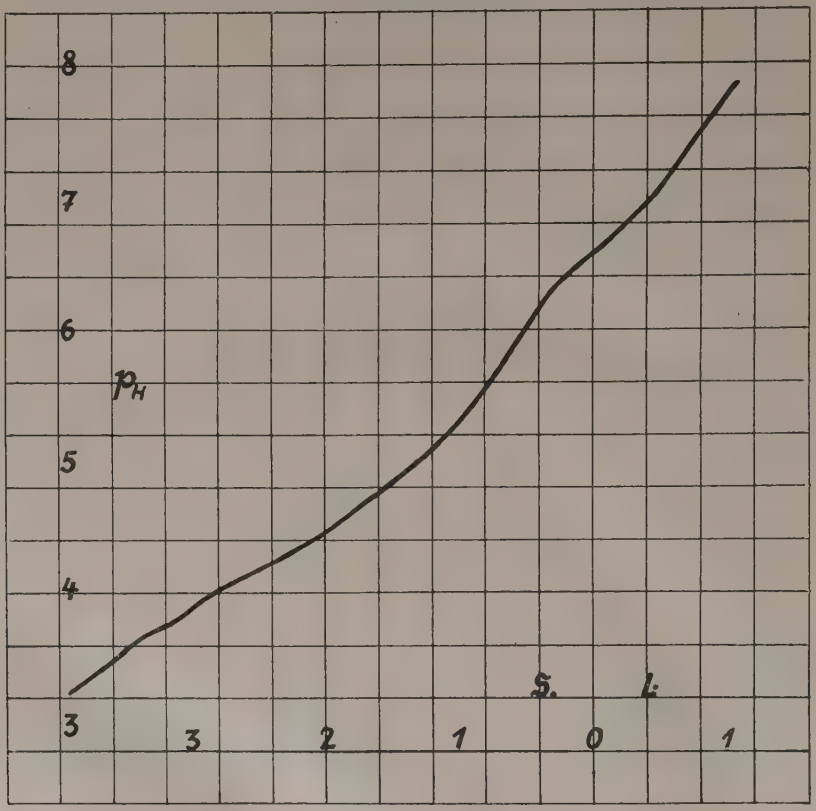


I. Tillmans und P. Hirsch[1]) haben aus der Titrationskurve der Milchsäure den jeweiligen Gehalt einer Lösung an freier Säure ermittelt, indem sie unter Benützung eines geeigneten Indikators bis zu einer ganz bestimmten Wasserstoffion-Konzentration titrierten. Diese Betrachtungsweise ist dann von I. Tillmans und W. Luckenbach[2]) sinngemäß auf die Milch übertragen worden. Aus der Titrationskurve kann unter Anwendung dieses Prinzips der Stufentitration die nachträgliche Neutralisation von mehr als zwei „Säuregraden" nach Soxhlet-Henkel festgestellt werden.

[1]) I. Tillmans und P. Hirsch, Biochem. Ztschr. **147,** 433 (1924).
[2]) I. Tillmans und W. Luckenbach, Z. Unters. d. Nahrungsm. **50,** 103 (1925).

Tabelle 27.

Titrationskurve von Labserum aus Frischmilch.



Bei den folgenden Versuchen wurde der Hauptwert darauf gelegt zu erfahren, ob und in welcher Weise sich die Titrationskurven verschieden stark angesäuerter und nachträglich mit Natriumbikarbonat neutralisierter Milch untereinander und vom denjenigen der Frischmilch unterscheiden. Für die praktische Ausführung der Versuche wurde der Säuregehalt von Frischmilch bestimmt und diese dann mit einer Kultur von Milchsäurebakterien angeimpft. Zum Zwecke einer mäßig schnellen Milchsäuregärung wurde die Probe im Thermostaten bei 20° C aufbewahrt. Für die Aufstellung der Titrationskurven wurden „Säuregrade" in den Grenzen 7,5 bis 9,5; 9,8 bis 11; 14,4 bis 17,4 ausgewählt, wobei die Säuregrade 7,5 bis 9,5 der ursprünglichen unveränderten Milch entsprachen. Dann wurden die einzelnen Proben durch Zugabe von wäßriger Bikarbonatlösung auf die Säuregrade 8, 7, 6, 5 und 4 gebracht. Die niedrigen Werte wurden deshalb gewählt, weil es vorkommen kann, daß die Milch

Tabelle 28.

Potentiometrische Titration von saurer und nachträglich mit Natriumbikarbonat neutralisierter Milch.

	1a		1b		1c	
ccm n/10 HCl	M. V.	pH	M. V.	pH	M. V.	pH
0	73,0	6,56	78,0	6,47	80,0	6,43
0,2	78,5	6,46	84,0	6,36	85,5	6,34
0,4	86,5	6,32	90,0	6,26	91,5	6,24
0,6	92,5	6,22	97,0	6,14	97,0	6,14
0,8	100,0	6,09	102,0	6,05	102,0	6,05
1,0	105,0	6,00	107,0	5,96	107,5	5,95
1,5	120,0	5,74	122,0	5,71	120,5	5,73
2,0	131,5	5,55	133,0	5,52	133,0	5,52
2,5	141,5	5,38	143,0	5,35	143,0	5,35
3,0	148,5	5,25	149,5	5,24	152,5	5,18
3,5	156,5	5,11	160,0	5,06	160,0	5,06
5,0	184,0	4,64	183,0	4,66	191,0	4,52
10,0	256,0	3,42	263,0	3,25	272,0	3,13

ccm n/10 NaOH	M. V.	pH	M. V.	pH	M. V.	pH
0	73,0	6,56	78,0	6,47	80,0	6,43
0,2	62,0	6,74	68,0	6,64	68,0	6,64
0,4	53,5	6,89	58,0	6,81	58,0	6,81
0,6	45,0	7,03	50,0	6,95	49,5	6,96
0,8	35,0	7,20	41,0	7,10	40,5	7,11
1,0	25,0	7,38	31,5	7,27	31,0	7,27
1,2	14,5	7,56	21,0	7,55	20,0	7,47
1,4	4,0	7,74	10,0	7,64	8,0	7,67
1,6			-3,0	7,84		

Erläuterung:

1a. „Säuregrad" nach Soxhlet-Henkel 8,8, reduziert auf 8,0.
1b. „Säuregrad" 11,0, reduziert auf 8,2.
1c. „Säuregrad" 16,0, reduziert auf 8,6.

nach der Neutralisation längere Zeit transportiert wird und die durch Gärung nachträglich entstandene Säure noch abgesättigt werden soll. Um eine vollständige Neutralisation der angesäuerten Milch zu erzielen, war es nötig, sie nach dem Zusatz des Bikarbonates kurze Zeit auf die Siedetemperatur zu erhitzen.

Die zur Berechnung der Pufferungskapazitäten erforderlichen Zahlenwerte finden sich in den Tabellen 28—32.

Tabelle 29.

Potentiometrische Titration von saurer und nachträglich mit Natriumbikarbonat neutralisierter Milch.

	2a		2b		2c	
ccm n/10 HCl	M. V.	pH	M. V.	pH	M. V.	pH
0	66,0	6,67	65,0	6,69	65,0	6,69
0,2	71,0	6,58	72,0	6,57	72,0	6,57
0,4	79,0	6,45	78,5	6,46	74,0	6,54
0,6	84,5	6,35	85,5	6,34	84,0	6,36
0,8	90,0	6,20	91,0	6,24	89,0	6,27
1,0	96,5	6,15	96,5	6,15	94,5	6,18
1,5	109,5	5,93	110,5	5,91	108,5	5,94
2,0	122,0	5,71	123,0	5,69	120,5	6,73
2,5	131,5	5,55	132,5	5,53	130,5	5,56
3,0	140,0	5,40	141,5	5,38	140,0	5,40
4,0	156,0	5,13	158,0	5,09	157,0	5,11
5,0	174,0	4,81	174,0	4,81	176,0	4,78
10,0	268,0	3,20	268,0	3,20	267,0	3,22

ccm n/10 NaOH	M. V.	pH	M. V.	pH	M. V.	pH
0	66,0	6,67	65,0	6,69	65,0	6,69
0,2	53,0	6,89	55,0	6,86	53,0	6,89
0,4	43,0	7,07	45,0	7,03	42,0	7,08
0,6	33,0	7,24	35,0	7,20	31,0	7,28
0,8	22,0	7,43	25,0	7,38	20,0	7,47
1,0	11,0	7,62	13,0	7,58	7,0	7,69
1,2			0	7,81		

Erläuterung:

2a. „Säuregrad" nach Soxhlet-Henkel 9,5, reduziert auf 6,8.
2b. „Säuregrad" 12,6, reduziert auf 6,8.
2c. „Säuregrad" 17,4, reduziert auf 6,8.

Das allgemeine Bild der potentiometrischen Titration der sauren und nachträglich mit Natriumbikarbonat neutralisierten Milch ist demjenigen der Frischmilch ähnlich. Es sind hier drei typsche pH-Intervalle erkennbar, die bei der graphischen Darstellung eine verschiedene Neigung gegen die Abszissenachse aufweisen würden. Das erste Intervall ist begrenzt durch die pH-Werte etwa 3,0 und 5,35 bis 6,0. Die Lage des rechten Grenzpunktes dieses Intervalles ist vom Säuregehalt abhängig; er rückt mit abnehmendem Säuregehalt nach der alkalischen Seite hin.

Tabelle 30.

Potentiometrische Titration von saurer und nachträglich mit Natriumbikarbonat neutralisierter Milch.

	3a		3b		3c	
ccm n/10 HCl	M. V.	pH	M. V.	pH	M. V.	pH
0	60,0	6,78	58,5	6,80	59,0	6,79
0,2	68,0	6,64	69,5	6,61	68,0	6,64
0,4	74,0	6,54	77,0	6,49	75,0	6,52
0,6	81,0	6,41	83,0	6,38	80,0	6,43
0,8	87,5	6,30	89,5	6,27	87,0	6,31
1,0	94,0	6,91	96,5	6,15	93,0	6,21
1,5	108,0	5,95	110,0	5,92	107,0	5,96
2,0	121,0	5,73	126,0	5,64	120,0	5,74
2,5	132,5	5,53	132,0	5,54	132,0	5,54
3,0	143,0	5,35	142,0	5,37	141,0	5,39
4,0	159,0	5,07	158,0	5,09	159,0	5,07
5,0	178,0	4,75	177,0	4,76	178,5	4,74
10,0	280,0	2,99	270,0	3,16	268,5	3,19

ccm n/10 NaOH	M. V.	pH	M. V.	pH	M. V.	pH
0	60,0	6,78	58,5	6,80	59,0	6,79
0,2	47,5	6,99	49,5	6,95	48,5	6,97
0,4	37,0	7,17	38,5	7,15	37,0	7,26
0,6	25,0	7,38	28,5	7,32	24,5	7,39
0,8	13,0	7,59	11,5	7,61	13,0	7,59
1,0			3,0	7,76		

Erläuterung:

3a. „Säuregrad" nach Soxhlet-Henkel 7,5, reduziert auf 5,8.
3b. „Säuregrad" 11,6, reduziert auf 5,8.
3c. „Säuregrad" 15, reduziert auf 5,8.

Die „Säuregrade" nach Soxhlet-Henkel der 15 untersuchten Proben nach der Neutralisation mit Natriumbikarbonat finden sich in folgender Zusammenstellung:

	1	2	3	4	5
a	8,0	6,8	5,8	4,6	4,0
b	8,2	6,8	5,8	5,0	4,0
c	8,6	6,8	6,8	5,2	3,9

Tabelle 31.

Potentiometrische Titration von saurer und nachträglich mit Natriumbikarbonat neutralisierter Milch.

	4a		4b		4c	
ccm n/10 HCl	M. V.	pH	M. V.	pH	M. V.	pH
0	54,0	6,88	57,5	6,82	57,0	6,83
0,2	60,0	6,78	63,0	6,72	69,0	6,62
0,4	67,5	6,65	73,0	6,55	76,5	6,49
0,6	74,0	6,54	77,0	6,48	83,5	6,37
0,8	80,5	6,42	84,0	6,36	89,0	6,27
1,0	87,5	6,30	88,0	6,29	95,0	6,17
1,5	102,0	6,05	102,0	6,05	111,0	5,90
2,0	117,0	5,79	118,0	5,78	123,0	5,69
2,5	126,0	5,64	128,0	5,61	134,0	5,50
3,0	137,0	5,45	137,5	5,44	144,0	5,33
4,0	155,0	5,14	157,0	5,10	161,0	5,04
5,0	171,0	4,87	175,0	4,79	179,0	4,73
10,0	267,0	3,22	280,0	2,99	270,0	3,16
ccm n/10 NaOH	M. V.	pH	M. V.	pH	M. V.	pH
0	54,0	6,88	57,5	6,82	57,0	6,83
0,2	35,0	7,20	43,5	7,06	43,0	7,07
0,4	21,5	7,44	31,5	7,27	31,0	7,28
0,6	8,0	7,67	18,5	7,49	18,5	7,49
0,8			3,0	7,76	3,0	7,76

Erläuterung:

4a. „Säuregrad" nach Soxhlet-Henkel 7,8, reduziert auf 4,6.
4b. „Säuregrad" 9,8, reduziert auf 5,0.
4c. „Säuregrad" 14,4, reduziert auf 5,2.

Die Verschiebungen des rechten pH-Grenzpunktes des ersten Intervalles sind in folgender Uebersicht zusammengestellt:

	pH				
	1	2	3	4	5
a	5,40	5,60	5,60	5,70	6,00
b	5,35	5,60	5,65	5,70	6,00
c	5,45	5,65	5,60	5,70	6,00

Tabelle 32.

Potentiometrische Titration von saurer und nachträglich mit Natriumbikarbonat neutralisierter Milch.

	5a		5b		5c	
ccm n/10 HCl	M. V.	pH	M. V.	pH	M. V.	pH
0	45,0	7,03	45,0	7,03	43,0	7,07
0,2	54,0	6,88	56,0	6,85	51,5	6,92
0,4	62,0	6,74	63,0	6,73	61,0	6,76
0,6	68,0	6,64	68,0	6,64	68,5	6,63
0,8	75,0	6,52	75,0	6,52	76,5	6,49
1,0	80,5	6,42	81,0	6,41	80,5	6,42
1,5	101,0	6,08	96,0	6,16	98,0	6,12
2,0	110,0	5,92	109,0	5,93	113,0	5,87
2,5	121,0	5,72	122,0	5,71	125,0	5,66
3,0	132,0	5,54	132,0	5,54	139,0	5,41
4,0	146,0	5,30	142,0	5,37	152,0	5,19
5,0	164,0	4,99	166,0	4,95	171,0	4,87
10,0	274,0	3,09	268,0	3,20	267,0	3,21
ccm n/10 NaOH	M. V.	pH	M. V.	pH	M. V.	pH
0	45,0	7,03	45,0	7,03	43,0	7,07
0,2	27,0	7,35	25,0	7,38	30,0	7,29
0,4	14,0	7,57	10,0	7,64	15,0	7,55
0,6	0	7,81			0	7,81

Erläuterung:

5a. „Säuregrad" nach Soxhlet-Henkel 8,5, reduziert auf 4,0.
5b. „Säuregrad" 11,0, reduziert auf 4,0.
5c. „Säuregrad" 14,4, reduziert auf 3,9.

Die folgende Zusammenstellung zeigt, daß mit der Erniedrigung des Säuregehaltes auch die Pufferungskapazitäten abnehmen:

	π				
	1	2	3	4	5
a	0,037	0,032	0,031	0,028	0,029
b	0,036	0,032	0,031	0,029	0,029
c	0,034	0,031	0,031	0,030	0,029

Das zweite Intervall erstreckt sich bis zum p_H-Wert der Milch, von der bei der potentiometrischen Titration ausgegangen wurde. Auch hier vermindert sich die Pufferungskapazität mit abnehmendem Säuregehalt.

Die folgende Zusammenstellung zeigt, daß mit der Erniedrigung des Säuregehaltes auch die Pufferungskapazitäten abnehmen:

	π				
	1	2	3	4	5
a	0,021	0,021	0,020	0,019	0,017
b	0,022	0,021	0,017	0,019	0,017
c	0,022	0,021	0,020	0,017	0,017

Tabelle 33.

Einfluß der Verdünnung auf die Wasserstoffion-Konzentration kondensierter Milch.

Verdünnungs-Verhältnis	M. V.	p_H	
1 : 0	101,0	6,07	
1 : 0,5	95,5	6,17	
1 : 1	92,5	6,22	(Handelsprodukt
1 : 2	88,5	6,28	„Milchmädchen")
1 : 5	80,8	6,42	
1 : 10	75,0	6,52	
1 : 0	96,0	6,16	
1 : 0,5	90,5	6,25	
1 : 1	86,0	6,33	(Handelsprodukt
1 : 2	83,0	6,38	„Alpursa")
1 : 5	75,5	6,51	
1 : 10	71,5	6,58	
1 : 0	104,0	6,02	
1 : 0,5	101,0	6,07	
1 : 1	96,5	6,14	(Handelsprodukt
1 : 2	91,5	6,24	„Glücksklee")
1 : 5	88,0	6,29	
1 : 10	86,0	6,33	
1 : 0	89,0	6,28	
1 : 0,5	86,5	6,32	(Handelsprodukt
1 : 1	80,5	6,42	der
1 : 2	76,0	6,50	„Schweriner Zentralmolkerei")
1 : 5	72,5	6,58	
1 : 10	70,0	6,60	

Erläuterung: Die Verdünnung erfolgte mit destilliertem Wasser.

Tabelle 34.

Einfluß des Alters auf die Wasserstoffion-Konzentration von ungezuckerter kondensierter Milch.

Fettgehalt %	M. V.	p_H	Tag der Herstellung
7,99	102,5	6,04	19. IV. 26
7,90	99,0	6,11	17. V. 26
7,92	99,0	6,11	14. VI. 26
7,88	99,5	6,10	12. VII. 26
7,96	99,0	6,11	9. VIII. 26
8,42	100,5	6,08	6. IX. 26
7,80	101,5	6,06	6. X. 26
8,09	99,5	6,10	2. XI. 26
—	96,0	6,26	5. I. 25
—	85,0	6,35+	—
—	92,0	6,23+	—
—	88,0	6,29+	—
—	92,0	6,23+	—

Bemerkung: Die Proben gelangten zur Untersuchung im August 1927.

Das dritte Intervall, das sich in den Grenzen des p_H-Wertes der Ausgangslösung bis etwa $p_H = 7{,}8$ bewegt, stellt den steilsten Verlauf der entsprechenden Kurve dar. In der folgenden Uebersicht findet man Uebereinstimmung in der Abnahme der Pufferungskapazität bei den schwächer sauren Proben mit den beiden ersten Intervallen.

	π				
	1	2	3	4	5
a	0,011	0,010	0,009	0,007	0,007
b	0,011	0,010	0,010	0,008	0,006
c	0,011	0,010	0,009	0,008	0,008

Aus den Zusammenstellungen, die die Verringerung der Pufferungskapazität bei steigendem Zusatz von Natriumbikarbonat zahlenmäßig veranschaulichen, geht hervor, daß die potentiometrische Titration erlaubt, den nachträglichen Natriumbikarbonatzusatz zu sauer gewordener Milch zu erkennen. In praxi kann sie aber nur dann zur Prüfung der Reinheit der Milch mit Erfolg herangezogen werden, wenn gleichzeitig Proben der unverfälschten Milch zur Untersuchung zur Verfügung stehen.

Tabelle 35.

Einfluß des Alters auf die Wasserstoffion-Konzentration gezuckerter kondensierter Milch.

Fettgehalt %	Saccharosegehalt %	M. V.	pH	Tag der Herstellung
9,4	15,8	70,0	6,60	18. IV. 26
9,7	15,9	68,0	6,64	16. V. 26
9,7	15,5	68,5	6,63	13. VI. 26
10,2	15,8	70,0	6,60	11. VII. 26
10,2	15,2	74,0	6,54	8. VIII. 26
10,4	15,3	73,5	6,55	5. IX. 26
10,2	15,8	69,0	6,62	3. X. 26
10,2	15,8	71,5	6,58	31. X. 26
10,1	15,8	68,5	6,63	15. XI. 26
10,3	15,0	73,5	6,55	8. I. 25.
0,25+	15,0	75,5	6,51	27 IX. 26
0,25+	15,0	74,5	6,53	10. VII. 26

Erläuterung: Die mit + bezeichneten Proben sind Beispiele für entrahmte, gezuckerte kondensierte Milch.

Unter Saccharosegehalt ist der Saccharosezusatz zur Frischmilch zu verstehen. Die Proben gelangten zur Untersuchung im August 1927.

5. Einfluß der Verdünnung und des Alters auf die Wasserstoffion-Konzentration von Dauermilchpräparaten.

Es wurden 4 verschiedene Proben von kondensierter Milch mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1 : 0,5; 1 : 1; 1 : 2; 1 : 5; 1 : 10 verdünnt und die Wasserstoffion-Konzentration nach jeder Verdünnung gemessen. Der Verlauf der Titrationskurven und die daraus berechnete Pufferungskapazität lehren, daß die kondensierte Milch ein stark gepuffertes System darstellt. Es war deshalb zu erwarten, daß mit steigender Verdünnung nur eine geringe Veränderung der Wasserstoffion-Konzentration eintritt. Dies ist in der Tat der Fall, wie aus der Tabelle 33 ersichtlich ist. Berücksichtigt man aber die Herstellungsweise der kondensierten Milch, die im wesentlichen in einem Wasserentzug, d. h. in einer Konzentrationserhöhung besteht, so sind diese Ergebnisse auffällig, denn erst bei einer Verdünnung der kondensierten Milch im Verhältnis 1 : 10 wird der p_H-Wert der Frischmilch erreicht, während man diesen bereits bei einer Verdünnung im Verhältnis 1 : 2 erwarten sollte. Die Frage, worauf diese Erhöhung der Pufferwirkung der kondensierten Milch gegenüber der Frischmilch beruht, bedarf noch der Aufklärung.

Der Einfluß des Alters auf die Wasserstoffion-Konzentration von kondensierter Milch ist aus den in den Tabellen 34 und 35 enthaltenen Versuchsergebnissen ersichtlich. Man findet keine gesetzmäßige Beziehung der Wasserstoffion-Konzentration zur Dauer der Aufbewahrung. Die in den Tabellen mit + gekennzeichneten Proben, die verdorbene Präparate darstellen, lassen einen auffällig hohen p_H-Wert erkennen.

In den verdorbenen Proben hatten sich in Wasser schwer-, in Salzsäure leichtlösliche Niederschläge gebildet, deren qualitative Analyse folgendes ergab: Der Niederschlag verbrennt am Platindraht mit leuchtender Flamme, als Rückstand hinterbleibt eine weiße Asche. Prüfung auf Phosphorsäure stark positiv, Prüfung auf Zitronensäure nach Dénigès positiv, Prüfung auf Calcium- und Magnesiumion positiv.

IV. Eignung der Chinhydronelektrode zur Bestimmung der Wasserstoffion-Konzentration im Wein.

1. Bisherige Untersuchungen über die Wasserstoffion-Konzentration des Weines.

Es ist bekannt, daß die saure Geschmacksempfindung etwa in gleichem Umfange und in gleicher Empfindlichkeit ein qualitatives Kennzeichen von Wasserstoffion enthaltenden Lösungen ist, wie z. B. die Rotfärbung von Lackmuspapier. Versucht man indessen engere quantitative Beziehungen zwischen dem Dissoziationsgrad oder der Wasserstoffion-Konzentration einer Säure und ihrem Geschmack festzustellen, so ergibt eine objektive Prüfung der zahlreichen Untersuchungen über diesen Gegenstand[1]) widerspruchsvolle Ergebnisse. Auf der einen Seite besteht kein Zweifel darüber, daß in Gemischen nahe verwandter Säuren und ihrer Salze, wie sie im Wein vorliegen, der saure Geschmack in erster Linie durch die Wasserstoffionen des Gemisches verursacht wird. Dies haben die bekannten Untersuchungen von Th. Paul[2]) und seinen Mitarbeitern hinlänglich dargetan. Vorher war man ganz allgemein der Ansicht, daß der titrimetrische Säuregehalt ein Maßstab für den „Säuregeschmack" des Weines sei. Später wiesen jedoch Th. Paul und Ad. Günther[3]) nach, daß der saure Geschmack des Weines im allgemeinen nicht vom titrimetrischen Säuregehalt, d. h. der potentiellen Acidität, sondern vom „Säuregrad", d. h. der aktuellen Acidität, abhängt. Sie arbeiteten eine Bestimmungsmethode (Zuckerinversionsmethode) dafür aus und definierten den „Säuregrad" des Weines als die Zahl, die angibt, wieviel Milligramm Wasserstoffion in 1 Liter Wein enthalten sind. Der Säuregrad der von ihnen untersuchten 79 deutschen Weißweine lag zwischen 0,17 und 1,61 (p_H = 3,77 und 2,79).

Th. Paul und Ad. Günther zeigten ferner auf Grund ausgedehnter experimenteller Untersuchungen, daß sich die modernen physikalisch-chemischen Lehren ebenso wie auf anderen Gebieten auch in der Weinchemie mit Vorteil anwenden lassen. Dies gilt insbesondere für die Aufklärung des Einflusses der im Wein vorhandenen Salze auf dessen Wasserstoffion-Konzentration und sauren Geschmack.

So wurde von ihnen die für die damalige Zeit merkwürdig erscheinende Tatsache beobachtet, daß die Wasserstoffion-Konzentration des Weines beim Verdünnen mit Wasser unverhältnismäßig wenig abnimmt, unter Umständen sogar zunimmt. Nicht weniger überraschend war ferner die Feststellung, daß der Wein beim Abscheiden des Weinsteins, d. h. des stark sauer schmeckenden und sauer reagierenden primären Kaliumtartrates, saurer wird. Diese mit den früheren Ansichten unvereinbaren Erscheinungen konnten auf Grund der modernen Theorie der Lösung befriedigend aufgeklärt werden. Die Zweckmäßigkeit und Stichhaltigkeit der

[1]) R. Dietzel, Kolloid-Ztschr **40**, 240 (1926)
[2]) Th. Paul, loc. cit.
[3]) Th. Paul und Ad. Günther, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **23**, 189 (1906).

Paul'schen Anschauungen wurde später auch von anderen Forschern, insbesondere von C. von der Heide und W. J. Baragiola[1]), bestätigt.

Ein weiterer Fortschritt in der Aufklärung der Beziehungen zwischen dem sauren Geschmack des Weines und seiner Zusammensetzung wurde dadurch erzielt, daß es Th. Paul[2]) 1916 gelang, an Weinen, die stufenweise mit Dikaliumtartrat entsäuert wurden, den experimentellen Nachweis zu erbringen, daß die Stärke des sauren Geschmackes dem Säuregrad parallel läuft, vorausgesetzt, daß sich nur die Wasserstoffion-Konzentration ändert, im übrigen aber die chemische Zusammensetzung des Weines im wesentlichen gleich bleibt. Dies hat u. a. deutlich ein von Th. Paul auf der 23. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie im Jahre 1916 in Berlin veranstalteter Demonstrationsvortrag gezeigt, bei dem die Mehrzahl der 64 Versuchspersonen, die sich an dieser wissenschaftlichen Weinprobe beteiligten, vier stufenweise mit Dikaliumtartrat entsäuerte Weine nach ihrem sauren Geschmack in der richtigen Reihenfolge ihrer Wasserstoffion-Konzentration anordnete: Säuregrad = 1,8 mg, 0,95 mg, 0,55 mg, 0,25 mg in 1 Liter (p_H = 2,74; 3,02; 3,26; 3,60). Es hat sich hierbei ergeben, daß es auch weniger geübten Personen möglich ist, so geringe Unterschiede wie 0,3 mg Wasserstoffion in 1 Liter durch den Geschmack festzustellen. Aus diesen Untersuchungen geht einwandfrei hervor, daß der saure Geschmack des Weines in erster Linie durch seine Wasserstoffion-Konzentration bedingt ist.

2. Versuchsanordnung und Versuchsergebnisse.

Das für die folgenden Messungen verwendete Chinhydron wurde nach dem Verfahren von E. Biilmann (vgl. S. 17 dieser Arbeit) hergestellt.

Die Versuchsanordnung zur Ermittlung der Wasserstoffion-Konzentration war im wesentlichen dieselbe wie die im ersten Teil der Arbeit beschriebene[3]).

10 ccm Wein wurden mit einer Pipette in das Elektrodengefäß pipettiert. Dieses wurde nach dem Zusatz von Chinhydron etwa 5 Minuten lang geschüttelt und in den Thermostaten gestellt, hierauf wurde der frisch gefüllte Agarheber zur leitenden Verbindung mit der Gegenelektrode in die Versuchsflüssigkeit des Elektrodengefäßes und in die Kaliumchloridflüssigkeit eingetaucht. Wenn angenommen werden konnte, daß sich die Kette im thermischen Gleichgewicht befand, was nach etwa 15 Minuten der Fall war, wurde mit der Messung begonnen. Zwischen den einzelnen Bestimmungen wurde jedesmal 5 bis 10 Minuten gewartet. Das Potential stellte sich rasch ein, die einzelnen Messungen stimmten gut überein. Die Berechnung der Wasserstoffion-Konzentration erfolgte in derselben Weise wie auf Seite 43 beschrieben. Tabelle 36 enthält die Ergebnisse der Messung der Wasserstoffion-Konzentration, die an einigen Weißweinen, Rotweinen und Schaumweinen[4]) ausgeführt worden sind. Außerdem ist darin die Gesamtsäure angegeben, die gemäß der amtlichen Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines auf Weinsäure berechnet ist.

[1]) C. von der Heide und Baragiola, Ztschr. f. analyt. Chem. **53**, 249 (1914).

[2]) Th. Paul, loc. cit.

[3]) Die Messungen wurden gemeinsam mit E. Rosenbaum ausgeführt.

[4]) Die Schaumweine wurden uns in liebenswürdiger Weise von den betreffenden Sektkellereien (vgl. Tabelle 36) überlassen, wofür ihnen auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Tabelle 36.

Wasserstoffion-Konzentration (Säuregrad) einiger Weißweine, Rotweine und Schaumweine.

Jahrgang	Bezeichnung des Weines	p_H	$[H^+]$	Säuregrad mg $[H^+]$ in 1 l Wein	Gesamtsäure g in 1 l Wein, berechnet auf Weinsäure
1921	Haut Sauternes	2,83	$1{,}48 \cdot 10^{-3}$	1,48	6,3
1925	Edenkobener-Heideweg . .	3,14	$7{,}24 \cdot 10^{-4}$	0,72	7,9
1925	Diedesfelder Nonnenwingert	3,15	$7{,}08 \cdot 10^{-4}$	0,71	9,8
1925	Graacher Münzberg . . .	3,23	$5{,}89 \cdot 10^{-4}$	0,59	6,5
1925	Diedesheimer Zehnmorgen	3,26	$5{,}50 \cdot 10^{-4}$	0,55	7,4
1925	Herzheimer Steinfeld . .	3,29	$5{,}13 \cdot 10^{-4}$	0,51	6,4
1925	Karlstadter Kronenberg .	3,56	$2{,}75 \cdot 10^{-4}$	0,28	6,1
1917	Dürkheimer Rotwein . .	2,98	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$	1,05	7,8
1924	Oberingelheimer Rotwein .	3,29	$5{,}13 \cdot 10^{-4}$	0,51	6,8
1924	Kalterer Seewein	3,29	$5{,}13 \cdot 10^{-4}$	0,51	6,9
1924	Gimmeldinger Hölle . . .	3,35	$4{,}47 \cdot 10^{-4}$	0,45	6,9
—	Burgeff-Hochheim a. M. .	2,67	$2{,}14 \cdot 10^{-3}$	2,14	9,4
—	„ „ „ „ . .	2,65	$2{,}24 \cdot 10^{-3}$	2,24	9,5
—	Grempler-Grünberg i. Schl.	3,00	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$	1,00	6,5
—	„ „ „ „	3,01	$9{,}77 \cdot 10^{-4}$	0,98	7,0
—	Grempler Jubiläumsmarke Grünberg i. Schl. . . .	2,98	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$	1,05	6,7
—	Kupferberg-Riesling Mainz	2,83	$1{,}48 \cdot 10^{-3}$	1,48	7,5
—	Kupferberg-Gold Mainz	2,98	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$	1,05	6,4
—	Schultz-Grünlack Rüdesheim	2,95	$1{,}12 \cdot 10^{-3}$	1,12	7,5
—	„ „ „	2,78	$1{,}66 \cdot 10^{-3}$	1,66	7,6

3. Der Einfluß von Schwefeldioxyd auf das Potential der Chinhydronelektrode.

Es wurde früher darauf hingewiesen, daß die Wasserstoffelektrode nicht zur Ermittlung der Wasserstoffion-Konzentration solcher Flüssigkeiten verwendet werden kann, die chlorhaltig, schwefeldioxydhaltig oder ammoniakhaltig sind. Dem Wein wird nun zum Zweck der Konservierung immer freie schweflige Säure zugesetzt, deren Menge nach dem deutschen Weingesetz 50 mg SO_2 in 1 l Konsumwein nicht übersteigen darf. In der Praxis führt man die Schwefelung des Weines entweder durch Verbrennen von Schwefelschnitten, durch Zugabe von wässerigen Schwefeldioxydlösungen oder durch Einleiten von Schwefeldioxydgas unter Druck in den Wein aus. Neuerdings hat das Kaliumpyrosulfit ($K_2S_2O_5$) für die Schwefelung des Weines eine besondere Bedeutung erlangt. In der Niederschrift über die am 26. bis 27. September 1922 in Traben-Trarbach a. d. Mosel abgehaltenen Beratungen des Reichsausschusses für Weinforschung sind die Vorzüge der Anwendung von Kaliumpyrosulfit an Stelle von schwefliger Säure erörtert worden und daraufhin hat das Reichsministerium des Innern die Verwendung dieses Salzes zur Schwefelung von Wein, Obstwein und Obstmost empfohlen.

Auf optischem Wege ist von R. Dietzel und S. Galanos[1]) nachgewiesen worden, daß in den wässerigen und alkoholischen Lösungen der Alkalipyrosulfite ähnliche Gleichgewichte bestehen wie in den Schwefeldioxydlösungen. Dadurch wurde die in der Praxis empirisch gewonnene Erkenntnis theoretisch begründet, daß das Kaliumpyrosulfit, dessen Verwendung den Vorteil der bequemeren Handhabung, leichteren und sichereren Dosierung sowie besseren Haltbarkeit bietet, eine ähnlich konservierende Wirkung besitzt wie wässerige Lösungen von Schwefeldioxyd.

Der Zweck der folgenden Versuche war zu prüfen ob bzw. in welchen Konzentrationen freie schweflige Säure das Potential der Chinhydronelektrode beeinflußt.

Es wurde eine Pufferlösung von 0,1 Mol Zitronensäure und 0,2 Mol sekundärem Natriumphosphat verwendet, die bei entsprechend gewählten Konzentrationsverhältnissen Wasserstoffion-Konzentrationen von p_H = 2,6, 3,0 und 3,5 ergab. Diese Pufferlösungen wurden mit wechselnden Mengen von schwefliger Säure versetzt, derart, daß sie 0, 5, 10, 20, 35, 55, 80, 250 und 500 mg Schwefeldioxyd enthielten. Die Zugabe der schwefligen Säure erfolgte einerseits in Form von frisch hergestellter wässeriger Schwefeldioxydlösung, andererseits in Form von festem Kaliumpyrosulfit. Der Gehalt an Schwefeldioxyd wurde jedesmal unmittelbar vor dem Versuch jodometrisch ermittelt. Die Konzentration der zugesetzten wässerigen Schwefeldioxydlösungen wurde so gewählt, daß durch die hierdurch bedingte Verdünnung der Pufferlösung eine Aenderung ihrer Wasserstoffion-Konzentration nicht eintrat.

In ähnlicher Weise wurden einem reinen ungeschwefelten Naturwein wechselnde Mengen Schwefeldioxyd zugesetzt und jedesmal das Potential mittels der Chinhydronelektrode gemessen.

Aus der Tabelle 37 ist ersichtlich, daß ein Zusatz bis zu 80 mg schwefliger Säure für 1 Liter Versuchslösung (Pufferlösung bzw. Naturwein) in keinem Falle eine Aenderung des Potentials der Chinhydronelektrode und damit der Wasserstoffion-Konzentration bewirkt. Erst bei sehr

[1]) R. Dietzel und S. Galanos, Ztschr. f. Elektrochem. **31**, 466 (1925).

viel höheren Schwefeldioxydkonzentrationen (in unserem Fall bei 250 und 500 mg Schwefeldioxyd in 1 l Versuchsflüssigkeit), die bei Weinen praktisch nicht in Frage kommen, ist das Potential der Elektrode nicht mehr konstant und somit die Wasserstoffion-Konzentration nicht mehr meßbar.

Der Vollständigkeit halber wurden entsprechende Messungen auch mittels der Wasserstoffelektrode ausgeführt. Hierbei ergaben sich schon bei geringer Schwefeldioxydkonzentration, beispielsweise bei 5 mg Schwefeldioxyd in 1 l Versuchsflüssigkeit, beträchtliche p_H-Unterschiede. Bei einem Gehalt von 50 mg Schwefeldioxyd in 1 l waren die Potentialschwankungen so groß, daß Messungen nicht mehr ausgeführt werden konnten. In dem Eelektrodengefäß konnte sowohl durch den Geruch als auch analytisch mit Bleiacetatpapier Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

Durch diese Versuche ist erwiesen, daß die in normaler Weise im Wein vorkommenden Schwefeldioxydkonzentrationen das Potential der Chinhydronelektrode nicht zu beeinflussen vermögen, daß aber bei Anwendung der Wasserstoffelektrode bereits eine Reduktion der schwefligen Säure zu Schwefelwasserstoff eintritt, die die Meßergebnisse illusorisch macht.

4. Umrechnung von p_H in $[H^\cdot]$ bzw. $[H^\cdot]$ in p_H.

Zur Umrechnung des Wasserstoffexponenten p_H in die Wasserstoffion-Konzentration $[H^\cdot]$ bzw. den „Säuregrad" und umgekehrt, können die Tabellen 38 und 39 mit Vorteil benützt werden. In diesen bedeutet n eine beliebige ganze Zahl. Die Tabellenwerte sind aus den Beziehungen $p_H = - \log [H^\cdot]$ und „Säuregrad" $= [H^\cdot] \cdot 10^3$ errechnet worden.

Tabelle 37.

Einfluß von Schwefeldioxyd auf das Potential der Chinhydronelektrode.

Versuchslösung			Gehalt der Lösung an schwefliger Säure mg SO_2/l zugesetzt in Form von		p_H der Versuchslösung	p_H nach dem Zusatz von SO_2	p_H-Unterschied
Puffer		Wein					
n/1 Zitronensäure ccm	n/1 sec. Natriumphosphat ccm		SO_2	K_2SO_5			
1	2	3	4	5	6	7	8
17,82	2,18	—	0	—	2,60	2,60	0
17,82	2,18	—	5	—	2,60	2,60	0
17,82	2,18	—	10	—	2,60	2,60	0
17,82	2,18	—	20	—	2,60	2,60	0
17,82	2,18	—	35	—	2,60	2,60	0
17,82	2,18	—	55	—	2,60	2,60	0
17,82	2,18	—	80	—	2,60	2,60	0
17,82	2,18	—	250	—	2,60		
17,82	2,18	—	500	—	2,60	nicht meßbar	
15,89	4,11	—	0	—	2,99	2,99	0
15,89	4,11	—	5	—	2,99	2,99	0
15,89	4,11	—	10	—	2,99	2,99	0
15,89	4,11	—	20	—	2,99	2,99	0
15,89	4,11	—	35	—	2,99	2,99	0
15,89	4,11	—	55	—	2,99	2,99	0
15,89	4,11	—	80	—	2,99	2,99	0
15,89	4,11	—	250	—	2,99		
15,89	4,11	—	500	—	2,99	nicht meßbar	
13,56	6,44	—	0	—	3,61	3,61	0
13,56	6,44	—	5	—	3,61	3,61	0
13,56	6,44	—	10	—	3,61	3,61	0
13,56	6,44	—	20	—	3,61	3,61	0
13,56	6,44	—	35	—	3,61	3,61	0
13,56	6,44	—	55	—	3,61	3,61	0
13,56	6,44	—	80	—	3,61	3,61	0
13,56	6,44	—	250	—	3,61		
13,56	6,44	—	500	—	3,61	nicht meßbar	
17,82	2,18	—	—	0	2,61	2,61	0
17,82	2,18	—	—	5	2,61	2,61	0
17,82	2,18	—	—	10	2,61	2,61	0
17,82	2,18	—	—	20	2,61	2,61	0
17,82	2,18	—	—	35	2,61	2,61	0
17,82	2,18	—	—	55	2,61	2,61	0
17,82	2,18	—	—	80	2,61	2,61	0
17,82	2,18	—	—	250	2,61		
17,82	2,18	—	—	500	2,61	nicht meßbar	

Fortsetzung der Tabelle 37.

Versuchslösung			Gehalt der Lösung an schwefliger Säure mg SO_2/l zugesetzt in Form von		p_H der Versuchslösung	p_H nach dem Zusatz von SO_2	p_H-Unterschied
Puffer		Wein					
n/1 Zitronensäure ccm	n/1 sec. Natriumphosphat ccm		SO_2	K_5SO_2			
1	2	3	4	5	6	7	8
15,89	4,11	—	—	0	3,01	3,01	0
15,89	4,11	—	—	5	3,01	3,01	0
15,89	4,11	—	—	10	3,01	3,01	0
15,89	4,11	—	—	20	3,01	3,01	0
15,89	4,11	—	—	35	3,01	3,01	0
15,89	4,11	—	—	55	3,01	3,01	0
15,89	4,11	—	—	80	3,01	3,01	0
15,89	4,11	—	—	250	3,01		
15,89	4,11	—	—	500	3,01	nicht meßbar	
13,56	6,44	—	—	0	3,59	3,59	0
13,56	6,44	—	—	5	3,59	3,59	0
13,56	6,44	—	—	10	3,59	3,59	0
13,56	6,44	—	—	20	3,59	3,59	0
13,56	6,44	—	—	35	3,59	3,59	0
13,56	6,44	—	—	55	3,59	3,59	0
13,56	6,44	—	—	80	3,59	3,59	0
13,56	6,44	—	—	250	3,59		
13,56	6,44	—	—	500	3,59	nicht meßbar	
—	—		0	—	3,39	3,39	0
—	—		5	—	3,39	3,39	0
—	—		10	—	3,39	3,39	0
—	—		20	—	3,39	3,39	0
—	—	Gutedel	35	—	3,39	3,39	0
—	—		55	—	3,39	3,39	0
—	—		80	—	3,39	3,39	0
—	—		250	—	3,39		
—	—		500	—	3,39	nicht meßbar	
—	—		—	0	3,39	3,39	0
—	—		—	5	3,39	3,39	0
—	—		—	10	3,39	3,39	0
—	—		—	20	3,39	3,39	0
—	—	Gutedel	—	35	3,39	3,39	0
—	—		—	55	3,39	3,39	0
—	—		—	80	3,39	3,39	0
—	—		—	250	3,39		
—	—		—	500	3,39	nicht meßbar	

Tabelle 38.

Umrechnung des Wasserstoffexponenten p_H in die Wasserstoffion-Konzentration [H·] bzw. den Säuregrad.

Der Säuregrad ist nach Th. Paul und Ad. Günther[1]) die Zahl, die angibt, wieviel mg Wasserstoffion (mg [H·]) in 1 Liter Wein enthalten sind. n bedeutet eine beliebige ganze Zahl.

p_H	[H·]	Säuregrad mg [H·] in 1 l Wein
n,00	$1{,}00 \cdot 10^{-n}$	$1{,}00 \cdot 10^{-(n+3)}$
n,01	$9{,}77 \cdot 10^{-(n+1)}$	$9{,}77 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,02	$9{,}55 \cdot 10^{-(n+1)}$	$9{,}55 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,03	$9{,}33 \cdot 10^{-(n+1)}$	$9{,}33 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,04	$9{,}12 \cdot 10^{-(n+1)}$	$9{,}12 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,05	$8{,}91 \cdot 10^{-(n+1)}$	$8{,}91 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,06	$8{,}71 \cdot 10^{-(n+1)}$	$8{,}71 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,07	$8{,}51 \cdot 10^{-(n+1)}$	$8{,}51 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,08	$8{,}32 \cdot 10^{-(n+1)}$	$8{,}32 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,09	$8{,}13 \cdot 10^{-(n+1)}$	$8{,}13 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,10	$7{,}94 \cdot 10^{-(n+1)}$	$7{,}94 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,11	$7{,}76 \cdot 10^{-(n+1)}$	$7{,}76 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,12	$7{,}59 \cdot 10^{-(n+1)}$	$7{,}59 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,13	$7{,}41 \cdot 10^{-(n+1)}$	$7{,}41 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,14	$7{,}24 \cdot 10^{-(n+1)}$	$7{,}24 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,15	$7{,}08 \cdot 10^{-(n+1)}$	$7{,}08 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,16	$6{,}92 \cdot 10^{-(n+1)}$	$6{,}92 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,17	$6{,}76 \cdot 10^{-(n+1)}$	$6{,}76 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,18	$6{,}61 \cdot 10^{-(n+1)}$	$6{,}61 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,19	$6{,}46 \cdot 10^{-(n+1)}$	$6{,}46 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,20	$6{,}31 \cdot 10^{-(n+1)}$	$6{,}31 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,21	$6{,}17 \cdot 10^{-(n+1)}$	$6{,}17 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,22	$6{,}03 \cdot 10^{-(n+1)}$	$6{,}03 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,23	$5{,}89 \cdot 10^{-(n+1)}$	$5{,}89 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,24	$5{,}75 \cdot 10^{-(n+1)}$	$5{,}75 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,25	$5{,}62 \cdot 10^{-(n+1)}$	$5{,}62 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,26	$5{,}50 \cdot 10^{-(n+1)}$	$5{,}50 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,27	$5{,}37 \cdot 10^{-(n+1)}$	$5{,}37 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,28	$5{,}25 \cdot 10^{-(n+1)}$	$5{,}25 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,29	$5{,}13 \cdot 10^{-(n+1)}$	$5{,}13 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,30	$5{,}01 \cdot 10^{-(n+1)}$	$5{,}01 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,31	$4{,}90 \cdot 10^{-(n+1)}$	$4{,}90 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,32	$4{,}79 \cdot 10^{-(n+1)}$	$4{,}79 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,33	$4{,}68 \cdot 10^{-(n+1)}$	$4{,}68 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,34	$4{,}57 \cdot 10^{-(n+1)}$	$4{,}57 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,35	$4{,}47 \cdot 10^{-(n+1)}$	$4{,}47 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,36	$4{,}37 \cdot 10^{-(n+1)}$	$4{,}37 \cdot 10^{-(n+2)}$

[1]) Th. Paul und Ad. Günther, Untersuchungen über den Säuregrad des Weines auf Grund der neueren Theorien der Lösungen. Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **23,** 189 (1906).

Fortsetzung der Tabelle 38.

pH	$[H^+]$	Säuregrad mg $[H^+]$ in 1 l Wein
n,37	$4{,}27 \cdot 10^{-(n+1)}$	$4{,}27 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,38	$4{,}17 \cdot 10^{-(n+1)}$	$4{,}17 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,39	$4{,}07 \cdot 10^{-(n+1)}$	$4{,}07 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,40	$3{,}98 \cdot 10^{-(n+1)}$	$3{,}98 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,41	$3{,}89 \cdot 10^{-(n+1)}$	$3{,}89 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,42	$3{,}80 \cdot 10^{-(n+1)}$	$3{,}80 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,43	$3{,}72 \cdot 10^{-(n+1)}$	$3{,}71 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,44	$3{,}63 \cdot 10^{-(n+1)}$	$3{,}63 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,45	$3{,}55 \cdot 10^{-(n+1)}$	$3{,}55 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,46	$3{,}47 \cdot 10^{-(n+1)}$	$3{,}47 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,47	$3{,}39 \cdot 10^{-(n+1)}$	$3{,}39 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,48	$3{,}31 \cdot 10^{-(n+1)}$	$3{,}31 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,49	$3{,}24 \cdot 10^{-(n+1)}$	$3{,}24 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,50	$3{,}16 \cdot 10^{-(n+1)}$	$3{,}16 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,51	$3{,}09 \cdot 10^{-(n+1)}$	$3{,}09 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,52	$3{,}02 \cdot 10^{-(n+1)}$	$3{,}02 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,53	$2{,}95 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}95 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,54	$2{,}88 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}88 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,55	$2{,}82 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}82 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,56	$2{,}75 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}75 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,57	$2{,}69 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}69 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,58	$2{,}63 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}63 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,59	$2{,}57 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}57 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,60	$2{,}51 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}51 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,61	$2{,}45 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}45 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,62	$2{,}40 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}40 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,63	$2{,}34 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}34 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,64	$2{,}29 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}29 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,65	$2{,}24 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}24 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,66	$2{,}19 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}19 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,67	$2{,}14 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}14 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,68	$2{,}09 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}09 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,69	$2{,}04 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}04 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,70	$2{,}00 \cdot 10^{-(n+1)}$	$2{,}00 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,71	$1{,}95 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}95 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,72	$1{,}91 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}91 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,73	$1{,}86 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}86 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,74	$1{,}82 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}82 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,75	$1{,}78 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}78 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,76	$1{,}74 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}74 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,77	$1{,}70 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}70 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,78	$1{,}66 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}66 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,79	$1{,}62 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}62 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,80	$1{,}58 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}58 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,81	$1{,}55 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}55 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,82	$1{,}51 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}51 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,83	$1{,}48 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}48 \cdot 10^{-(n+2)}$

Fortsetzung der Tabelle 38

p_H	$[H^+]$	Säuregrad mg $[H^+]$ in 1 l Wein
n,84	$1{,}45 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}45 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,85	$1{,}41 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}41 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,86	$1{,}38 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}38 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,87	$1{,}35 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}35 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,88	$1{,}32 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}32 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,89	$1{,}29 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}29 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,90	$1{,}26 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}26 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,91	$1{,}23 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}23 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,92	$1{,}20 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}20 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,93	$1{,}17 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}17 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,94	$1{,}15 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}15 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,95	$1{,}12 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}12 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,96	$1{,}10 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}10 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,97	$1{,}07 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}07 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,98	$1{,}05 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}05 \cdot 10^{-(n+2)}$
n,99	$1{,}02 \cdot 10^{-(n+1)}$	$1{,}02 \cdot 10^{-(n+2)}$

Tabelle 39.

Umrechnung des Säuregrades bzw. der Wasserstoffion-Konzentration $[H^+]$ in den Wasserstoffexponenten p_H.

Erläuterung: Bei der Benutzung der Tabelle ist zu setzen:

$1 = 10^0 = 10^{-0}$

$0{,}1 = 10^{-1}$ $0{,}2 = 2 \cdot 10^{-1}$

$0{,}01 = 10^{-2}$ $0{,}02 = 2 \cdot 10^{-2}$ usw.

n bedeutet eine beliebige ganze Zahl.

Säuregrad mg $[H^+]$ in 1 l Wein	$[H^+]$	p_H
$1{,}0 \cdot 10^{-n}$	$1{,}0 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+3),000
$1{,}1 \cdot 10^{-n}$	$1{,}1 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),959
$1{,}2 \cdot 10^{-n}$	$1{,}2 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),921
$1{,}3 \cdot 10^{-n}$	$1{,}3 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),886
$1{,}4 \cdot 10^{-n}$	$1{,}4 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),854
$1{,}5 \cdot 10^{-n}$	$1{,}5 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),824
$1{,}6 \cdot 10^{-n}$	$1{,}6 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),796
$1{,}7 \cdot 10^{-n}$	$1{,}7 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),770
$1{,}8 \cdot 10^{-n}$	$1{,}8 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),745
$1{,}9 \cdot 10^{-n}$	$1{,}9 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),721
$2{,}0 \cdot 10^{-n}$	$2{,}0 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),699
$2{,}1 \cdot 10^{-n}$	$2{,}1 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),678

Fortsetzung der Tabelle 39.

Säuregrad mg [H] in 1 l Wein	$[H^+]$	p_H
$2{,}2 \cdot 10^{-n}$	$2{,}2 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}658$
$2{,}3 \cdot 10^{-n}$	$2{,}3 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}638$
$2{,}4 \cdot 10^{-n}$	$2{,}4 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}620$
$2{,}5 \cdot 10^{-n}$	$2{,}5 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}602$
$2{,}6 \cdot 10^{-n}$	$2{,}6 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}585$
$2{,}7 \cdot 10^{-n}$	$2{,}7 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}569$
$2{,}8 \cdot 10^{-n}$	$2{,}8 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}553$
$2{,}9 \cdot 10^{-n}$	$2{,}9 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}538$
$3{,}0 \cdot 10^{-n}$	$3{,}0 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}523$
$3{,}1 \cdot 10^{-n}$	$3{,}1 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}509$
$3{,}2 \cdot 10^{-n}$	$3{,}2 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}495$
$3{,}3 \cdot 10^{-n}$	$3{,}3 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}481$
$3{,}4 \cdot 10^{-n}$	$3{,}4 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}469$
$3{,}5 \cdot 10^{-n}$	$3{,}5 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}456$
$3{,}6 \cdot 10^{-n}$	$3{,}6 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}444$
$3{,}7 \cdot 10^{-n}$	$3{,}7 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}432$
$3{,}8 \cdot 10^{-n}$	$3{,}8 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}420$
$3{,}9 \cdot 10^{-n}$	$3{,}9 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}409$
$4{,}0 \cdot 10^{-n}$	$4{,}0 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}398$
$4{,}1 \cdot 10^{-n}$	$4{,}1 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}387$
$4{,}2 \cdot 10^{-n}$	$4{,}2 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}377$
$4{,}3 \cdot 10^{-n}$	$4{,}3 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}367$
$4{,}4 \cdot 10^{-n}$	$4{,}4 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}357$
$4{,}5 \cdot 10^{-n}$	$4{,}5 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}347$
$4{,}6 \cdot 10^{-n}$	$4{,}6 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}337$
$4{,}7 \cdot 10^{-n}$	$4{,}7 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}328$
$4{,}8 \cdot 10^{-n}$	$4{,}8 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}319$
$4{,}9 \cdot 10^{-n}$	$4{,}9 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}310$
$5{,}0 \cdot 10^{-n}$	$5{,}0 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}301$
$5{,}1 \cdot 10^{-n}$	$5{,}1 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}292$
$5{,}2 \cdot 10^{-n}$	$5{,}2 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}284$
$5{,}3 \cdot 10^{-n}$	$5{,}3 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}276$
$5{,}4 \cdot 10^{-n}$	$5{,}4 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}268$
$5{,}5 \cdot 10^{-n}$	$5{,}5 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}260$
$5{,}6 \cdot 10^{-n}$	$5{,}6 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}252$
$5{,}7 \cdot 10^{-n}$	$5{,}7 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}244$
$5{,}8 \cdot 10^{-n}$	$5{,}8 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}237$
$5{,}9 \cdot 10^{-n}$	$5{,}9 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}231$
$6{,}0 \cdot 10^{-n}$	$6{,}0 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}222$
$6{,}1 \cdot 10^{-n}$	$6{,}1 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}215$
$6{,}2 \cdot 10^{-n}$	$6{,}2 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}208$
$6{,}3 \cdot 10^{-n}$	$6{,}3 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}201$
$6{,}4 \cdot 10^{-n}$	$6{,}4 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}193$
$6{,}5 \cdot 10^{-n}$	$6{,}5 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}187$
$6{,}6 \cdot 10^{-n}$	$6{,}6 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}180$
$6{,}7 \cdot 10^{-n}$	$6{,}7 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}174$
$6{,}8 \cdot 10^{-n}$	$6{,}8 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}167$
$6{,}9 \cdot 10^{-n}$	$6{,}9 \cdot 10^{-(n+3)}$	$(n+2){,}161$

Fortsetzung der Tabelle 39.

Säuregrad mg [H'] in 1 l Wein	[H']	pH
$7{,}0 \cdot 10^{-n}$	$7{,}0 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),155
$7{,}1 \cdot 10^{-n}$	$7{,}1 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),149
$7{,}2 \cdot 10^{-n}$	$7{,}2 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),143
$7{,}3 \cdot 10^{-n}$	$7{,}3 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),137
$7{,}4 \cdot 10^{-n}$	$7{,}4 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),131
$7{,}5 \cdot 10^{-n}$	$7{,}5 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),125
$7{,}6 \cdot 10^{-n}$	$7{,}6 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),119
$7{,}7 \cdot 10^{-n}$	$7{,}7 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),114
$7{,}8 \cdot 10^{-n}$	$7{,}8 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),108
$7{,}9 \cdot 10^{-n}$	$7{,}9 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),102
$8{,}0 \cdot 10^{-n}$	$8{,}0 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),097
$8{,}1 \cdot 10^{-n}$	$8{,}1 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),092
$8{,}2 \cdot 10^{-n}$	$8{,}2 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),086
$8{,}3 \cdot 10^{-n}$	$8{,}3 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),081
$8{,}4 \cdot 10^{-n}$	$8{,}4 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),076
$8{,}5 \cdot 10^{-n}$	$8{,}5 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),071
$8{,}6 \cdot 10^{-n}$	$8{,}6 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),066
$8{,}7 \cdot 10^{-n}$	$8{,}7 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),060
$8{,}8 \cdot 10^{-n}$	$8{,}8 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),056
$8{,}9 \cdot 10^{-n}$	$8{,}9 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),051
$9{,}0 \cdot 10^{-n}$	$9{,}0 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),046
$9{,}1 \cdot 10^{-n}$	$9{,}1 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),041
$9{,}2 \cdot 10^{-n}$	$9{,}2 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),036
$9{,}3 \cdot 10^{-n}$	$9{,}3 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),032
$9{,}4 \cdot 10^{-n}$	$9{,}4 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),027
$9{,}5 \cdot 10^{-n}$	$9{,}5 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),022
$9{,}6 \cdot 10^{-n}$	$9{,}6 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),018
$9{,}7 \cdot 10^{-n}$	$9{,}7 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),013
$9{,}8 \cdot 10^{-n}$	$9{,}8 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),009
$9{,}9 \cdot 10^{-n}$	$9{,}9 \cdot 10^{-(n+3)}$	(n+2),004

Wie die vorstehenden Versuche zeigen, ist die Chinhydronelektrode zur Ermittlung der Wasserstoffion-Konzentration in Wein und Schaumwein gut geeignet; sie gestattet, die Wasserstoffion-Konzentration schnell, bequem und genau zu messen. Die Wasserstoffelektrode ist für die Messungen unbrauchbar, da die mit Platinmoor bedeckte Platinelektrode die immer im Wein enthaltene schweflige Säure reduziert und auf diese Weise zu Fehlmessungen Veranlassung gibt. Die Anwendung der Zuckerinversionsmethode und der kolorimetrischen Verfahren ist wegen der Eigenfarbe der Rotweine im wesentlichen auf Weißweine beschränkt. Erstere ist außerdem sehr zeitraubend und umständlich. Die Chinhydronelektrode stellt somit ein wichtiges Rüstzeug zur Untersuchung der Eigenschaften des Weines im weinchemischen Laboratorium dar.

V. Zusammenfassung.

1. Die bisherigen Untersuchungen über die Aciditätsverhältnisse der Milch erstreckten sich hauptsächlich auf die Veränderung ihrer Wasserstoffion-Konzentration bei der Säuerung und beim Kochen sowie bei verschiedenen Krankheiten des milchliefernden Tieres. Ferner studierte man die Abhängigkeit der frischen und der eingedickten Milch von dem Wasserstoffexponenten, wobei besonders die Frage von Interesse war, ob durch den Zusatz von Citraten und Phosphaten der Gerinnungspunkt unmittelbar beeinflußt wird. Schließlich wurde die Wasserstoffion-Konzentration in frischer und eingedickter Milch ermittelt, um den Einfluß derselben auf die Viskosität und deren Abhängigkeit vom Alter der Milch kennen zu lernen.

2. In Uebereinstimmung mit J. M. Kolthoff und W. Bosch zeigte sich, daß die mittels der Chinhydron-Elektrode gemessenen p_H-Werte saurer Flüssigkeiten (Acetatpuffer, Phosphatpuffer, Milch, Milchseren, Wein) je nach der Herkunft und Reinigung der verwendeten Chinhydronpräparate Schwankungen aufweisen, daß aber im Gegensatz zu den Beobachtungen von J. M. Kolthoff ein gleichsinniger Gang in den Abweichungen nicht zu erkennen ist. Die Schwankungen für die Werte der Wasserstoffion-Konzentration bei Frischmilch, bei kondensierter Milch, bei Milchserum und Wein sind so geringfügig, daß befriedigende Uebereinstimmung in der Wasserstoffion-Konzentration bei Chinhydronpräparaten verschiedenster Herkunft vorhanden ist.

3. Zur Beurteilung der Wasserstoffion-Konzentration der Milch kann ihr Calciumchloridserum nur bedingt verwendet werden, da sich in diesem Serum je nach der Konzentration des primären Natrium- bzw. Kaliumphosphates der Ausgangsmilch wechselnde Mengen Salzsäure bilden und ein Teil der ursprünglichen Milchsalze in dem Serum fehlt. Aus diesem Grunde sind die Schlußfolgerungen, die W. Frei und H. Lienhard aus ihren Versuchsergebnissen zogen, nicht eindeutig.

4. Der Vergleich der mit der Wasserstoffelektrode und der Chinhydronelektrode erhaltenen p_H-Werte von Milch und Milchpräparaten verschiedener Herkunft zeigt befriedigende Uebereinstimmung. Der Maximalunterschied beträgt 0,05 p_H-Einheiten bei ungezuckerten und 0.16 p_H-Einheiten bei gezuckerten Dauermilcherzeugnissen. Dieser Unterschied ist auf den verschiedenen Eiweißgehalt der einzelnen Proben zurückzuführen. Der Eiweißfehler wächst mit zunehmender Eiweißkonzentration und nimmt ab mit zunehmender Wasserstoffion-Konzentration.

5. Saccharose-Konzentrationen bis zu 32 % rufen keine Veränderung des Potentials der Chinhydronelektrode und somit der Wasserstoffion-Konzentration der Milch hervor.

6. Nach verschiedenen Meßzeiten zeigt sich ein Potentialgang der Chinhydronelektrode derart, daß sich der p_H-Wert der Milch um 0,10 bis 0,31 Einheiten nach der alkalischen Seite hin verschiebt. Es findet demnach eine Vergrößerung der Hydroxylion-Konzentration statt, die auf der Bildung basischer Eiweißzersetzungsprodukte beruht.
7. Die durch potentiometrische Titration verschiedener Milchpräparate erhaltenen Titrationskurven lassen zwei prinzipiell verschiedene Typen erkennen, die der Milch einerseits, die der Seren andererseits. Die ersteren sind charakterisiert durch ihren nahezu geradlinigen Verlauf und ihren gleichmäßigen Anstieg nach der alkalischen Seite hin, die letzteren zeichnen sich durch viel stärkeren und unregelmäßigeren Anstieg aus. Bei allen Titrationskurven ist der Anstieg am stärksten bei $p_H = 6$.
8. Aus der Aehnlichkeit der Titrationskurven des Calciumchloridserums und des Labserums der Milch ist zu schließen, daß in beiden Seren die Milchsalze in einem ähnlichen Konzentrationsverhältnis zueinander stehen und daß dem Albumin und Globulin im Labserum für die Pufferung nur eine untergeordnete Bedeutung zukommt.
9. Die potentiometrische Titration von saurer und nachträglich mit Natriumbikarbonat neutralisierter Milch zeigt ein etwas abweichendes Bild von derjenigen der Frischmilch. Es sind hier drei charakteristische p_H-Intervalle erkennbar. In allen drei Intervallen nimmt mit der Erniedrigung des Säuregehaltes auch die Pufferungskapazität ab, sodaß die potentiometrische Titration geeignet ist, den nachträglichen Natriumbikarbonatzusatz zu sauer gewordener Milch zu erkennen.
10. Der Verlauf der Titrationskurven sowie die daraus berechneten Pufferungskapazitäten charakterisieren die Milch und besonders ihre Dauerpräparate als stark gepufferte Systeme. Der Einfluß der Verdünnung auf die Wasserstoffion-Konzentration ist deshalb nur gering. Der Unterschied beträgt bei der Verdünnung 1 : 10 im Durchschnitt 0,4 p_H-Einheiten.
11. Eine gesetzmäßige Beziehung der Wasserstoffion-Konzentration der Milch zu ihrer Aufbewahrungszeit bzw. ihrem Alter besteht nicht.
12. Ebenso wie bei der Milch und ihren Dauerpräparaten ist die Chinhydronelektrode auch zur Bestimmung der Wasserstoffion-Konzentration des Weines sehr gut geeignet. Die Anwendung der Zuckerinversionsmethode und der kolorimetrischen Verfahren ist wegen der Eigenfarbe der Rotweine auf Weißweine beschränkt; die Wasserstoffelektrode hat den Nachteil, daß die platinierte Platinelektrode durch die im Wein immer vorhandene schweflige Säure vergiftet wird.
13. Ein Zusatz bis zu 80 mg Schwefeldioxyd zu 1 Liter Versuchslösung (Zitronensäure-Phosphat-Puffer, Naturwein) bewirkt in keinem Falle eine Aenderung des Potentials der Chinhydronelektrode, während sich bei der Wasserstoffelektrode schon bei sehr geringen Schwefeldioxydkonzentrationen (5 mg SO_2 in 1 Liter Versuchsflüssigkeit) beträchtliche p_H-Unterschiede ergaben. Die normaler Weise im Wein vorhandenen Schwefeldioxyd-Konzentrationen beeinflussen das Potential der Chinhydronelektrode im Gegensatz zu dem der Wasserstoffelektrode nicht.
14. Zur Umrechnung des Wasserstoffexponenten p_H in die Wasserstoffion-Konzentration $[H^+]$ und umgekehrt, wurden übersichtliche und einfach zu handhabende Tabellen aufgestellt.

Lebenslauf.

Am 13. August 1903 wurde ich, Hans Streit, als Sohn des Fabrikdirektors Rudolf Streit in Aarberg (Schweiz) geboren. Vom September 1913 bis Juli 1919 besuchte ich die Realschule in Kempten, vom September 1919 die Kreisoberrealschule in München, welche ich im März 1922 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Darauf widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität München. Am Laboratorium für angewandte Chemie bestand ich am 4. 12. 1924 den ersten Teil, am 18. 2. 1926 den zweiten Teil des chemischen Verbandsexamens. Seit dieser Zeit bin ich mit der vorliegenden Doktorarbeit beschäftigt. Als Schweizer Staatsangehöriger genügte ich während der Hochschulferien an verschiedenen Schweizer Waffenplätzen als Infanterist meiner Wehrpflicht und wurde am 1. Januar 1925 zum Leutnant befördert.